

NÅGRA ENKLA, ALIFATISKA

β -LAKTONER

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND FÖR VINNANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

VID LUNDS UNIVERSITET TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMLÄGGES

Å KEMISKA INSTITUTIONENS FÖRELÄSNINGSSAL

LÖRDAGEN DEN 20 MAJ 1916 KL. 10 F. M.

AF

HJALMAR JOHANSSON, Hb.

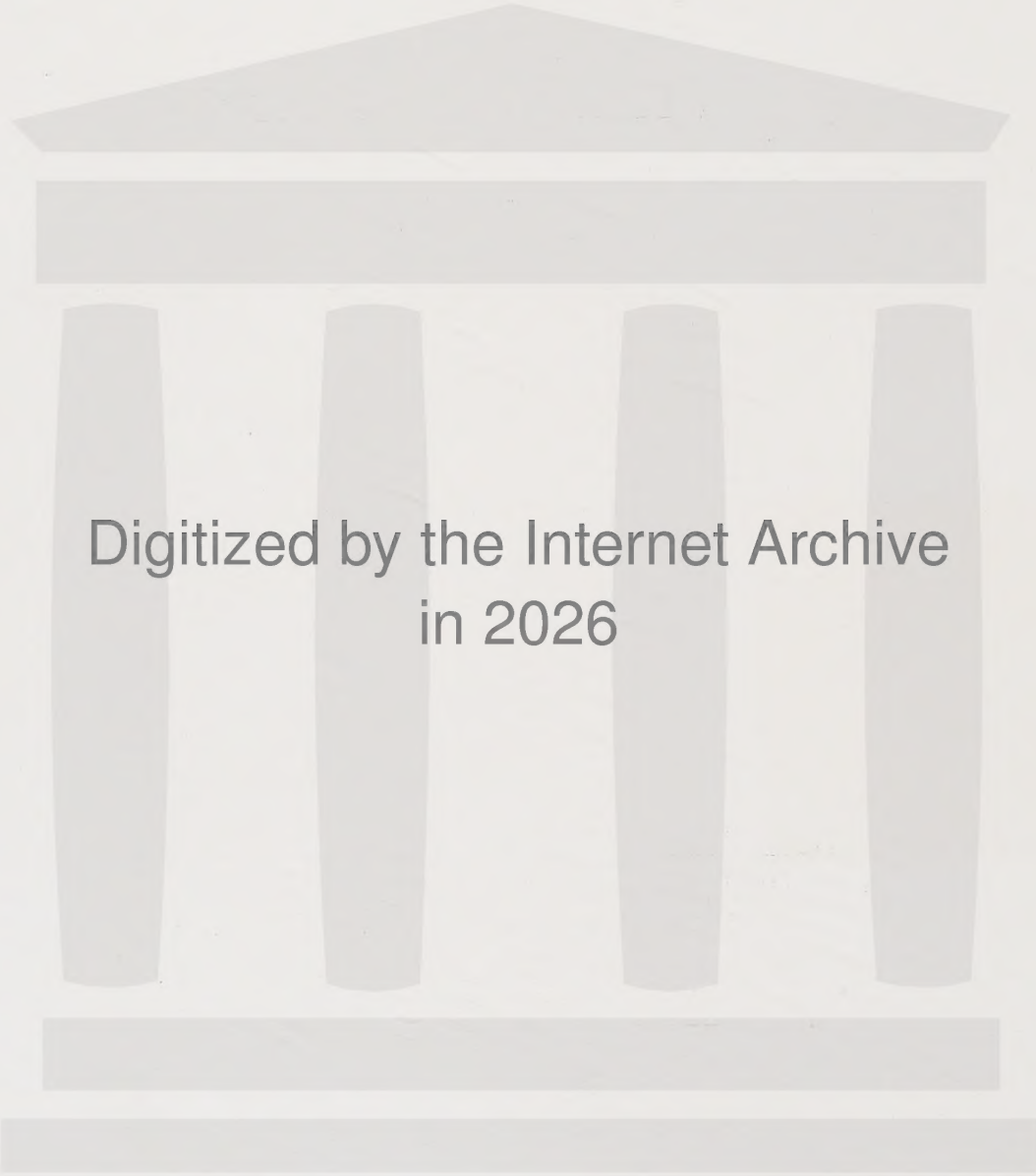
FIL. LIC., AMANUENS VID KEMISKA INSTITUTIONEN.

LUND

C. W. K. GLEERUP

LEIPZIG

OTTO HARRASSOWITZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553402_0042

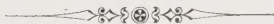
LUNDS UNIVERSITETS ÅRSSKRIFT. N. F. Avd. 2. Bd 12. Nr 8.
KUNGL. FYSIOGRAFISKA SÄLLSKAPETS HANDLINGAR. N. F. Bd 27. Nr 8.

NÅGRA ENKLA, ALIFATISKA

β -LAKTONER

A F

HJALMAR JOHANSSON



LUND
C. W. K. GLEERUP

LEIPZIG
OTTO HARRASSOWITZ

Föredragen i K. Fysiografiska Sällskapet den 17 maj 1916.

LUND 1916
HÅKAN OHLSSONS BOKTRYCKERI

1. Inledning.

En bland de mest framträdande kemiska egenskaperna hos β -halogensubstituerade syror är deras stora benägenhet att afspjälka halogenväte. Till följd däraf äro preparativa arbeten med dem som utgångsmaterial och grundade på principen om dubbel omsättning ofta mindre gifvande än dylika arbeten med t. ex. α -halogensubstituerade syror, enär halogenväteafspjälkningen och bildningen af omättad syra trots alla försiktighetsmått i många fall blir hufvudreaktion.

Vid en af professor J. M. Lovén påbörjad, af mig under hans ledning fortsatt undersökning af »Några svafvelhaltiga β -substitutionsderivat af smörsyra»¹ befanns det, att vissa omsättningar, som — enligt Lovéns tidigare arbeten — vid α -halogensubstituerade fettsyror gingo glatt, antingen icke alls eller i endast ringa grad ägde rum vid β -klor- eller β -bromsmörsyra. I stället bildades krotonsyra, och för att med rimlig materialförbrukning kunna fullfölja det påbörjade arbetet, syntes det vara af rätt stor vikt att finna medel att — i möjligaste mån — undertrycka denna icke önskvärda bireaktion, och detta förutsatte i sin ordning en tillförlitlig kännedom om reaktionsmekanismerna.

Genom ett under ledning af professor B. HOLMBERG utfördt arbete öfver brombärnstensyran² hade jag fått min uppmärksamhet fäst på, att kinetiska studier kunna vara af synnerligen stort värde för utredningen af dylika spörsmål och vidare att de föreställningar, man tidigare gjort sig om reaktionsförloppet vid vissa af brombärnstensyrans omsättningar voro oriktiga. Detsamma kunde nu tänkas vara fallet vid β -halogensmörsyrorna, och att en grundligare undersökning af deras förhållanden skulle bringa i dagen nya rön och därmed möjligen ge medel till att vid preparativa arbeten med dessa leda reaktionerna i önskad riktning.

Det af dessa skäl igångsatta arbetet ledde till upptäckten af β -butyrolakton, hvarom ett kort meddelande publicerades sommaren 1915³.

Till en början tänkte jag därefter att, med fasthållande af min ursprungliga arbetsplan, efter en undersökning af β -butyrolaktonens allmännaste egenskaper

¹ J. M. LOVÉN och HJALMAR JOHANSSON, Ber. d. d.chem. Ges. **48**, 1254 (1915).

² Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 627 (1912) och **81**, 573 (1913).

³ HJ. JOHANSSON, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1262 (1915).

söka med dess hjälp i större mängd framställa de svafvelhaltiga substanser, för hvars erhållande arbetet igångsatts, och därpå bearbeta dessa. Ett närmare studium af β -butyrolaktonens bildning och viktigaste egenskaper visade emellertid, att denna substans var vida stabilare, än man från början haft anledning förmoda, och att dess framställning med tillfredsställande utbyte icke vållade någon större svårighet, blott man arbetade med nödig omsorg och med vissa försiktighetsmått. Dessa förhållanden förde osökt tanken på, att den säkerligen icke var den enda existerbara representanten för sin ämnesklass, och på inrådan af professor Lovén gjorde jag försök att isolera äfven den teoretiskt enklaste β -laktonen, propiolakton. Då detta om ock med någon svårighet lyckades, utsträcktes undersökningen också till isobutyrolakton.

I sin slutliga gestaltning har arbetsprogrammet för detta verk blifvit, att genom framställning och karaktärisering af ett antal neutrala alifatiska β -laktoner visa, att dylika ämnens — β -laktoners — existens eller förekomst som öfvergångsprodukter vid vissa reaktioner är vanligare, än som hittills antagits, att utröna deras användbarhet för preparativa ändamål dels genom undersökning af deras egenskaper i förhållande till de vanligaste kemiska agentierna och dels genom direkta syntetiska försök samt att i öfrigt fullfölja de uppslag af särskildt intresse, som möjligen kunde erhållas under arbetets gång.

Vid affattandet af redogörelsen har jag sökt undvika onödig bredd i framställningen men också att icke utelämna någonting, som kunde vara af vägledande betydelse för eventuellt efterföljande forskare. Då dessa båda synpunkter ibland kunna stå i strid med hvarandra, har för vinnande af större öfverskådlighet allt, som af en eller annan anledning kunde anses blott ha sekundär betydelse, äfvensom analysresultat och dylikt tryckts med mindre stil.

En afvikelse har gjorts från den systematiska ordningen, i det att β -butyrolakton omtalats före propiolakton. Skälet därtill är, att β -butyrolakton först upptäckts och blifvit noggrannast och fullständigast undersökt. Dessutom hade isoleringen af propiolakton troligen icke lyckats utan den erfarenhet, som kännedomen om β -butyrolakton gaf.

II. Historik öfver β -laktoner.

Enstaka exempel på ämnen, som voro att uppfatta som inre estrar eller anhydrider af organiska oxysyror uppkomna genom reaktion mellan karboxylgrupp och alkoholisk hydroxylgrupp inom samma molekyl, funnos redan ganska tidigt i den organiska strukturkemiens historia, men först genom R. FITTIGS och J. BREDTS ¹ upptäckt 1880 af den substans, som numera benämnes isokaprolakton, blef det klart, att dylika ämnen säkerligen existerade i stort antal, ehuru de dittills på grund af sina föga framträdande egenskaper blifvit förbisedda. På grund däraf ansågs en kollektivbenämning på dem önskvärd, och FITTIG och BREDT föreslogo namnet laktoner såsom sådan.

Den nyssnämnda isokaprolaktonen (liksom den därmed i genetiskt sammanhang stående terebinsyran) ansågs först vara en β -lakton (inre anhydrid till β -oxiisokapronsyra), men snart upptäcktes det, att dessa substanser i verkligheten voro γ -derivat. Enligt E. ERLÉNMEYER ² skulle den hos β -halogensubstituerade syror under vissa omständigheter försiggående sönderdelningen i kolsyra, halogenväte och omättadt kolväte (eller derivat däraf) äga rum med β -laktoner som öfvergångsprodukter, men dessa substanser skulle icke kunna existera i fritt tillstånd. Emellertid erhöi A. EINHORN ³ 1883 en substans, som otvifvelaktigt var att anse som en β -lakton, och under de år, som sedan följt, hafva om än sparsamt allt flera nya representanter för denna ämnesklass uppdagats. I nedanstående öfversikt äro, så vidt jag kunnat finna, alla hittills framställda β -laktoner upptagna.

Aromatiska β -laktoner.

o-Nitrofenylpropiolakton	A. EINHORN, Ber. d. d. chem. Ges. 16 , 2208 (1883).
p-Nitrofenylpropiolakton	A. BASLER, Ibid. 16 , 3001 (1883).
m-Nitrofenylpropiolakton	G. PRAUSNITZ, Ibid. 17 , 595 (1884).
o-Nitro-p-isopropylfenylpropiolakton	A. EINHORN och W. HESS, Ibid. 17 , 2015 (1884).
py1-Kinolylpropiolakton	A. EINHORN och P. LEHNKERING, Lieb. Ann. 246 , 160 (1888).
o-Nitro-m-klorfenylpropiolakton	A. EICHENGRÜN och A. EINHORN, Ibid. 262 , 157 (1891).
o-Nitro-m-metoxifenylpropiolakton	A. EICHENGRÜN och A. EINHORN, Ibid. 262 , 175 (1891).
α -Oxi- β -fenylpropiolakton	H. ERDMANN, Chem. Zentr. bl. 1900 I, 887.

¹ Lieb. Ann. **200**, 58 (1880).

² Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 305 (1880) och **14**, 1320 (1881).

³ Ibid. **16**, 2208 (1883).

Alifatiska β -lakter.

$\alpha\alpha'$ -Dimetylpropiolakton- β -karbonsyra	A. BAEYER och V. VILLIGER, Ber. d. d. chem. Ges. 30 , 1954 (1897), FR. FICHTER och S. HIRSCH, Ibid. 33 , 3270 (1900) och E. OTT, Ibid. 48 , 1350 (1915).
Trimetylpropiolakton- β -karbonsyra	G. KOMPPA, Ibid. 35 , 534 (1902).
$\beta\beta'$ -Dimetylpropiolakton- α -karbonsyra	A. MELDRUM, Journ. chem. Soc. 93 , 598 (1908). och E. OTT, Lieb. Ann. 401 , 159 (1913).
Trimetylpropiolakton- α -karbonsyra	E. OTT, Ibid. 401 , 159 (1913).
α -Brom- $\beta\beta'$ -dimetylpropiolakton- α -karbonsyra	E. OTT, Ibid. 401 , 159 (1913).

Utom de ofvan uppräknade, hvilkas karaktär af β -lakter kan anses ställd utom hvarje tvifvel, hafva A. EICHENGRÜN och A. EINHORN¹ ur dibromiden af anhydroekgonin erhållit en lakton, som de då betecknade som en β -lakton. Den numera vedertagna formeln för anhydroekgonin och dess dibromid gör det emellertid sannolikt att ifrågavarande substans är en γ -lakton. Likaså hölls det en tid för möjligt, att mannosockersyrornas dilakter voro att räkna till β -lakterna², numera är ju detta icke längre fallet.

De kända aromatiska β -lakterna äro alla svårslösliga i vatten och hafva erhållits genom addition av bromväte (α -oxi- β -fenylpropiolakton genom addition af underbromsyrlighet) till motsvarande $\alpha\beta$ -omättade syra och neutralisation af additionsprodukten med sodalösning eller kaustik ammoniak, hvarpå laktonen mer eller mindre hastigt bildades och afskilde sig.

Af de alifatiska β -lakterna hafva den första och andra framstälts genom inverkan af silfveroxid på di- resp. trimetylbrobärnstensyra. Den tredje och fjärde hafva erhållits enligt en metod analog med den PERKIN-FITTINGSKA parakonsyresyntesen, nämligen genom kondensation af malonsyra resp. metylmalonsyra med aceton under inverkan af svafvelsyra och ättiksyreanhydrid och den sista genom bromering af den tredje.

Ehuru β -lakternas historia beträffande enstaka individer sträcker sig nästan lika långt tillbaka i tiden som γ -lakternas, hafva dock de förra varit föremål för vetenskapsmännens intresse i långt mindre grad än de senare, hvilket sammanhänger med, att man föga trott på möjligheten af någon allmännare existens af β -lakter och gjort sig särskild möda att framleta skäl för existensen af de kända exemplen. Ett dylikt har man beträffande de aromatiska β -lakterna trott sig finna i det anmärkningsvärda faktum, att nästan allesamman äro kväfve- (nitro-) derivat, då man icke lyckats erhålla besläktade men kväfvefria β -lakter³. Den viktigaste orsaken till, att dessa substanser blifvit isolerade, ligger dock ganska säkert i deras svårslöslighet. Tillvaron af de alifatiska kända β -lakterna har till-

¹ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2870 (1890).

² H. KILIANI, Ibid. **20**, 344 och 2711 (1887), E. FISCHER, Ibid. **24**, 539 (1891). H. MEYER Monatshefte f. Chemie **20**, 717 (1899).

³ Se härom A. EINHORN och P. LEHNKERING a. st.

skrifvits den stabiliserande verkan på ringslutningar, som alkylgrupper enligt erfarenheter från andra områden utöfva.

I litteraturen har det ju dock icke helt och hållet saknats mer eller mindre starkt motiverade hypoteser om β -laktoner. H. BECKURTS och R. OTTO¹ hade en tanke, att β -jodpropionsyrans silfversalt vid upphettning möjligen skulle ge jodsilfver och propiolakton, men på grund af saltets obeständighet lyckades de icke framställa detta och måste därför uppgå försöket. De inriktade därför i stället sitt arbete på studiet af de i vattenlösning uppkommande sönderdelningsprodukterna, och ehuru därvid (som framdeles kommer att visas) propiolakton uppträder som mellanprodukt, gaf detta sig icke tillkänna under de omständigheter, hvarunder de arbetade, hvarför denna substans förblef oupptäckt.

Vid undersökning af »hydrolyshastigheten» för α -, β - och γ -monokarbonsyror fann E. DE BARR², att denna växer afsevärdt för hvarje steg, som halogenen aflägsnas från karboxylgruppen. Han fann detta lättförklarligt beträffande γ -halogensyror på grund af deras kända stora benägenhet för laktonbildning, men för β -syroornas lika markanta skillnad gentemot α -syroorna kunde han icke finna något skäl. I en afhandling »Ueber halogensubstituirte aliphatische Säuren»³ söker P. C. FREER på grundval af »elektrisk ledningsförmåga, esterbildning och förtvålning» diskutera »inflytandet af de substituerande halogenatomerna och deras ställning till karboxylen». Bl. a. omnämner han däri äfven DE BARRS undersökning och säger efter en relation af dennes resultat: »Bei den α -Säuren ist demnach der unmittelbare Einfluss des Carboxyls am geringsten, bei den β -Säuren tritt er stärker hervor, die räumliche Entfernung ist also hier eine geringere. Nach den Ergebnissen der Hydrolyse zu urtheilen wären β -Lactone vorausszusehen und in der That sind mehrere Beispiele derselben bekannt», och efter några betraktelser öfver kända β -laktoner: »Es dürften daher unter geeigneten Bedingungen alle β -halogensubstituirten Säuren mit schweren substituierenden Gruppen β -Lactone geben, zwar weniger glatt als bei γ -Säuren, aber desto leichter, je schwerer die substituierende Gruppe ist.» Författarens motivering, som skall ligga i en föregående utredning öfver γ -halogensyroornas hydrolys och bildning af γ -laktoner, är emellertid synnerligen dunkel och svårfattlig och delvis baserad mera på obevisade antaganden än på experimentella fakta. Att hans förmodan är på väg att vinna bekräftelse, synes därför mera bero på en lycklig tillfällighet än en logisk nödvändighet och ha sin grund i andra förhållanden, än de, som inspirerat hans tankegång.

Ett särskildt intresse tilldrager sig hypoteserna om äpplesyrans lakton på grund af dess sammanhang med ett af de viktigaste och intressantaste spörsmål, som för närvarande sysselsätta den kemiska lärda världen, nämligen den »WALDEN-

¹ Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 222 (1885).

² Amer. chem. Journ. **22**, 333 (1899).

³ Lieb. Ann. **319**, 345 (1902).

ska omlagringen.»¹ Redan WALDEN själf har påpekat möjligheten af en propiolaktonkarbonsyra som mellanprodukt vid klorbärnstenssyrans öfverföring i äpplesyra², och något år senare visade O. LUTZ³, att vid behandling av brombärnstenssyra med metylalkoholisk ammoniak uppstår β -malaminsyra och förklarade detta med ett reaktionsförlopp, hvori han antar äpplesyrelakton som öfvergångsprodukt. — Efter upptäckten af »katjonkatalysen» fick jag af professor B. HOLMBERG i uppdrag att med avseende på detta fenomen undersöka bl. a. brombärnstenssyran och erhöll därvid resultat, som till en början syntes svåra att kinetiskt förklara⁴. En förmodan, som sedermera visade sig riktig⁵, att brombärnstenssyrans övergång i äpplesyra i alkalisk lösning skulle vara en reaktion af första ordningen och oberoende af alkalikoncentrationen, föranledde HOLMBERG⁶ att utan kännedom om de omnämnda spekulationerna af WALDEN och LUTZ och således oberoende däraf uppställa hypotesen om en β -laktonkarbonsyra som mellanprodukt. Riktigheten af denna hypotes har dragits i tvifvelsmål — dock icke helt förnekats — af G. SENTER⁷, men de arbeten, som med ledning af densamma sedan utförts, stå i fullaste öfverensstämmelse därmed och hafva lett till synnerligen intressanta upptäckter⁸. Trots ifriga försök har det emellertid hittills icke lyckats att isolera äpplesyrelaktonen.

¹ P. WALDEN, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3146 (1897) och **32**, 1833 (1899).

² Ibid. **32**, 1851 (1899).

³ Chem. Zentr. bl. **1900 II**, 1009; jfr. äfven ibid. **1910 I**, 910.

⁴ HJ. JOHANSSON, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 627 (1912).

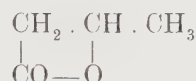
⁵ HJ. JOHANSSON, Ibid. **79**, 628 (fotnot) (1912) och **81**, 573 (1913).

⁶ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1713 och 3008 (1912).

⁷ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2321 (1912).

⁸ B. HOLMBERG, Journ. f. prakt. Chemie [2] **87**, 456 och **88**, 553 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 167 (1914); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **6**, N:o 1 (1915).

III. β -Butyrolakton.



Då en del af uppgifterna i det i inledningen citerade meddelandet om β -butyrolakton är af betydelse för sammanhanget i den följande framställningen, skall här lämnas en öfversikt af det viktigaste innehållet.

β -Bromsmörsyradt natron omvandlas i vattenlösning enligt formeln



I neutral lösning är reaktionen monomolekylär (hastighetskoefficient vid 38° och med tiden räknad i minuter 0,009, halfveringstid 70—80 min.). Genom under reaktionens gång allt emellanåt upprepad extraktion med eter, torkning av eterextraktet med klorkalcium, afdestillation af etern och vakuumdestillation af återstoden erhöles en färglös, aromatiskt luktande vätska, hvars sammansättning enligt utförda analyser motsvarade β -butyrolaktonens och som under inverkan af alkali hastigt sönderdelades under förbrukning af den teoretiska, enligt formeln



erforderliga mängden baryt. Utbytet uppgick emellertid blott till c:a 25 % af det enligt formel (I) beräknade högsta möjliga.

Då laktonen är obeständig gentemot vatten, är det af vikt att så fort som möjligt undandraga den vattnets inverkan. Genom turbinering af natriumbrombutyratlösningen med ett lämpligt extraktionsmedel har jag sökt vinna ett kontinuerligt aflägsnande af laktonen från vattenlösningen efter hand som den bildas, och en bekvämare arbetsmetod än den besvärliga upprepade utskakningen för hand. I det efterföljande redogöres för några af de mest belysande försöken för utarbetandet af en mera givande

1. Framställningsmetodik.

Den som *utgångsmaterial* använda β -bromsmörsyran erhöles genom addition af bromväte till krotonsyra — från KAHLBAUM, Berlin — renad genom omkristallisation ur kokande petroleumeter. Tillvägagångssättet var i huvudsak detsamma, som angifvits

af J. M. LOVÉN och HJ. JOHANSSON (a. st.). Det har dock befunnits lämpligt att före hvarje förnyad mätning med bromväte lindrigt uppvärma blandningen under några timmar.

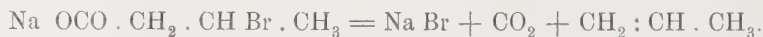
Försök I. Extraktion med eter, temp. 32°. 17,0 g β -bromsmörsyra (ekv. vikt, funn. 165,3, ber. 167,0) neutraliserades med 15,0 g soda i 20 ccm vatten. Lösningen hölls vid 32° (i termostat) och turbinerades med eter, som ombyttes två gånger under loppet af 10 timmar. Under tiden hölls lösningen neutral genom tillsats af en soda-kristall vid behof. Eterextrakten torkades genom 5—10 min. skakning med ärtstora bitar smält klorkalcium, hvarpå etern afdestillerades och den kvarblifna återstoden destillerades i vakuum ur vattenbad af 70—90°, $Kp_{23} = 65^\circ$. Utbyte ber. 8,6 g, funn. 3,4 g = 40 %.

I destillationskolfven kvarblef en något brunfärgad, tjockflytande återstod, olöslig i vatten men löslig i alkalier. Den hade alltså sur karaktär men också esterkaraktär, ty vid upphettning med öfverskott på alkali, förbrukades en ny mängd alkali (ungefär dubbelt så mycket, som åtgått till neutralisation). Vid försök att vakuumdestillera densamma sönderdelades den, hvarvid i destillationskolfvens afledningsrör afsatte sig färglösa, bladiga kristaller (krotonsyra). Försök gjordes äfven att inleda kristallisation genom afkylning med fast kolsyra, hvilket också lyckades, men kristallisationen blef synnerligen ofullständig. Vid de följande försöken erhöles den blott i mycket underordnad mängd och undersöktes därför icke vidare. På grund af sitt förhållande gentemot alkalier och vid upphettning är det sannolikt att denna destillationsåterstod utgjordes af estersyror $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, $\text{HOCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ o. s. v., hvilkas bildningssätt ur oxisyra (vatten) och lakton utan vidare inses.

Försök II. Extraktion med kloroform, temp. 32°. Samma mängdförhållanden som i försök I, turbinering med kloroform i 12 timmar med ombyte af kloroform två gånger. Kloroformen afdestillerades i något luftförtunnat rum (för att icke för hög temperatur skulle behöfva användas). I öfrigt samma tillvägagångssätt som i försök I. Utbyte af lakton: 5,2 g = 60 %.

Vid de båda föregående försöken hade iakttagits utveckling af en gas med lysgasliknande lukt. I enlighet med tidigare bl. a. af FITTIG och hans lärjungar utförda omfattande försök öfver β -halogensubstituerade syrors sönderdelning kunde man med visshet antaga, att gasen var en blandning af kolsyra och propylen. För att få en föreställning om graden af denna sönderdelning och därigenom äfven om den gräns till hvilken utbytet af lakton högst kunde drifvas anställdes följande

Försök III. I en liten kolf försedd med kork med till- och afledningsrör neutraliserades 0,50 g (0,003 mol) β -bromsmörsyra med 0,45 g soda i 0,6 g vatten, hvarjämte 0,1 g natriumbikarbonat tillsattes; afledningsröret förbands med en SCHIFF's gasbyrett, beskickad med kalilut. Sedan luften med en kraftig kolsyreström utspolats ur kolfven förvarades denna i termostat af 32° och leddes en långsam kolsyreström genom densamma under 10 timmar, efter hvilken tid gasmängden öfver kaliluten icke märkbart ökades. Gasvolymen utgjorde 11,6 ccm, hvaraf beräknas att c:a 15 % af bromsmörsyran sönderdelats enligt formeln



Försök IV. Extraktion med kloroform, temp. 40°. Utfördes på samma sätt som försök II blott med den skillnaden, att tiden för turbineringen minskades till 6 timmar. Utbyte af lakton: 6,5 %.

Den stegring i utbytet af lakton, som ernåtts, får nog icke helt och hållet tillskrifvas användningen af kloroform som extraktionsmedel i stället för eter eller ökningen af temperaturen från 32° till 40° , utan beror säkerligen också i någon mån på vissa medvetna eller omedvetna detaljändringar och ett uppöfvande af den tekniska färdigheten. Fördelen med ökningen af temperaturen ligger uteslutande i, att reaktionen kan slutföras på kortare tid. Bland öfriga faktorer, som skulle komma i betraktande, må nämnas delningsförhållandet för laktonen i systemen eter-vatten och kloroform-vatten och vidare laktonens sönderdelningshastighet i eter- resp. kloroformfasen hvilken i sin ordning är beroende både af vattnets löslighet i eter- resp. kloroform och af mediets inflytande. Dessa faktorer hafva icke särskildt undersökts, då kloroformen besitter ett bestämdt företräde framför etern i sin högre kokpunkt, som tillåter användningen af högre temperatur vid reaktionen. Af betydelse är att bildningen af de i försök I omnämnda estersyrorna så mycket som möjligt motverkas. Detta kan ske, genom att före hvarje ombyte af kloroform vattenfasen göres svagt men tydligt alkalisk, hvarigenom i kloroformen befintlig oxysyra aflägsnas, och genom noggrann torkning af kloroformextrakten före destillationen. Destillationsåterstoden blir i så fall försvinnande. — Försök till »utsaltning» har icke gjorts men kunde möjligen förtjäna utföras.

Försök V. Framställning. 34,0 g β -bromsmörsyra (ekv. vikt 166 i st. f. 167,0) neutraliserades med 29,5 g soda i 40 ccm vatten. Lösningen hölls vid 40° och turbinerades 6 timmar med 50 ccm kloroform, som ombyttes första gången efter en timme, andra gången efter ytterligare två timmar. Genom tillsats af litet soda vid behof hölls lösningen neutral eller svagt alkalisk, hvartill åtgick c:a 3 g Kloroformextrakten afkyldes, filtrerades genom ett torrt filtrum och förvarades öfver natten i beröring med poröst (med kolsyra behandlad) klorkalcium. Efter filtrering afdestillerades kloroformen i delvis evakuerad apparat ur vattenbad af 80 — 90° . Vid omdestillering af kloroformen erhöles en mindre rest, som tillsammans med den förut erhållna återstoden vakuumdestillerades ur vattenbad af 60 — 65° ; $Kp_{10} = 54,5$ — 55° . Utbyte ber. 17,2 g, funn. 11,5 g = 70%.

2. Allmänna egenskaper.

β -Butyrolakton är en färglös, lättrolig vätska med om aceton påminnande lukt, som dock ibland är mera skarp och frän, särskildt om vid framställningen mot slutet af destillationen vattenbadets temperatur gått upp mot 100° . Det är därför sannolikt, att den fräna lukten härrör af sönderdelningsprodukter af destillationsåterstoden. Om laktonen skyddas mot fuktighet, synes den kunna förvaras hur länge som helst. Ett preparat, som i arbetsrummet förvarats i en med en vanlig kork tillsluten kolf under några månader, hade antagit svagt sura egenskaper, men vid destillation öfvergick den fullständigt och vid konstant och riktig temperatur i förlaget.

Löslighet. Den löses i alla förhållanden i alkohol, eter, aceton, ättiketer, kloroform, isättika och benzol men icke eller obetydligt i petroleumeter. I vatten löses den lätt men icke i alla förhållanden.

För bestämning af lösligheten i vatten skakades 2 g lakton med 10 ccm vatten och lämnades därpå i hvila vid rumstemperatur (c:a 18°) under några minuter, hvarefter lösningen filtrerades. Därpå uttogs med en pipett ett prof af den klara lösningen, vägdes och försattes med öfverskott af 0,1-*n* barythydratlösning; efter 15 timmars förvaring vid rumstemperatur i väl slutna kolfvar återtitrerades lösningarna med syra. 0,994 ccm mättad lösning vägde I 1,006 g, II 1,002 g. Spec. vikt hos vid 18° mättad lösning: I 1,012, II 1,008, medelvärde 1,010. Till förtvålning af laktonen förbrukades I 17,44 ccm, II 17,47 ccm 0,1010-*n* baryt. Vid c:a 18° mättad vattenlösning af β -butyrolakton är 1,77-*n* och håller 15,3 g substans pr 100 ccm.

Specifik vikt. 1,2833 ccm substans (20°) vägde I 1,3548, II 1,3540, III 1,3546 g, medelvärde 1,3545 g. $D_{20} = 1,0555$.

Molekylvikten bestämdes ebullioskopiskt i eter enligt BECKMANN'S metod. På grund af att laktonen själf är i någon mån flyktig, kan ingen större noggrannhet väntas och har heller icke eftersträfvats, då det blott gällde att afgöra, huruvida substansen verkligen var en lakton eller kunde misstänkas vara en laktidartad produkt.

Lösningsmedel i gram	Substans i gram	Kokpunkts- höjning	Molekylvikt	
			funnen	beräknad
18,12 korr. 18,0	0,120	0,16°	90	86
17,8	0,2405	0,31°	94	»
17,6	0,364	0,47°	95	»

Korrektionerna i mängden Lösningsmedel afse dels den mängd, som under försöket befinner sig i kylaren, och dels förlusten genom bortkokning. Konstanten för eter 21,6.

3. Förhållande till vatten, utspädd salpetersyra och alkalier.

A. Reaktionsprodukt.

β -Butyrolakton ger med kaustiska alkalier salter af β -oxismörsyra.

1,7 g (0,002 mol.) β -butyrolakton sattes till en lösning af 0,9 g natronhydrat i några ccm vatten. Vid omrörning upplöstes laktonen småningom i luten under värmeutveckling, lösningen uppvärmdes en stund på vattenbad, neutraliserades med kolsyra och indunstades till torrhet. Enligt J. WISLICENI föreskrift¹ upphettades den torra återstoden under 4—5 timmar till 110—120° och utkokades därpå med c:a 70 ccm absolut alkohol, vid afsvälning efter filtrering utkristalliserade en snöhvīt massa (1,2 g) af ett salt, som med afseende på sina yttre egenskaper öfverensstämde med WISLICENI beskrifning på β -oxismörsyrans natriumsalt: Snöhvīt hygroskopisk massa bestående af krutor af platta, tillspetsade, prismatiska, mjuka kristaller.

¹ Lieb Anm. 149, 205 (1869).

Analys: 0,2914 sbst. (torkad vid 110° till konstant vikt) gaf vid afrykning med svafvelsyra 0,1648 g Na_2SO_4 .

	Ber. för $\text{NaOCOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 126,06$	Funnet
Na	18,24 %	18,31 %

Samma salt erhöles om laktonen först sönderdelades genom lindrig uppvärmning med vatten, lösningen neutraliserades med soda och behandlades vidare som ofvan.

Analys: 0,3077 g sbst.: 0,1735 g Na_2SO_4 .

	Ber. för $\text{NaOCOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 126,06$	Funnet
Na	18,24 %	18,26 %

Då β -oxismörsyrans natriumsalt emellertid icke i sina egenskaper så afsevärdt skiljer sig från många andra organiska syroras natriumsalter, kunde ett ytterligare identitetsbevis vara önskvärdt. Härför har användts syrans egenskap att vid destillation afspjälka vatten och öfvergå i krotosyra.

2,58 g (0,03 mol.) β -butyrolakton sattes till en ljum lösning af 4,73 g (0,03 gr. ekv.) barythydrat, hvari den vid omrörning upplöste sig under värmeutveckling. Sedan lösningen uppvärmts en stund, försattes den med 29,5 ccm 1,01-*n* svafvelsyra, det utfälllda bariumsulfatet affiltrerades, och filtratet indunstades i luften till sirapskonsistens samt destillerades därpå några gånger. Till sist kylde destillatet med snö, hvarvid krotosyra afskildes, afsögs och torkades samt identifierades genom utseende, lukt, smältpunkt -71° — och ekvivalentvikt.

0,1300 g sbst. förbrukade 14,98 ccm 0,1010-*n* baryt.

	Ber. för $\text{HOCOCH}:\text{CHCH}_3$	Funnet
Ekv. vikt	86,05	85,92

B. Kinetik.

För att vinna en föreställning om laktonens stabilitet i vattenlösning under olika betingelser och därmed en ledning för bedömandet af dess möjliga användbarhet för preparativa ändamål hafva några bestämningar af reaktionshastigheten vid inverkan af vatten, salpetersyra och alkalier utförts vid $25,0^\circ$. De därvid erhållna konstanterna äro dessutom af betydelse både i teoretiskt hänseende (se afd. VI sid. 41) och som känsliga och karaktäristiska identifieringsmedel.

Det till dessa mätningar använda *preparatet* var renadt genom förnyad vakuumdestillation af 16 g lakton ur vattenbad af $74-77^\circ$; fördroppar 3 g, hufvudfraktion 12 g. Såväl fördroppar som hufvudfraktion kokade konstant vid $67-68^\circ$ vid ett tryck af 24 mm Hg.

0,1609 substans försattes med 20,14 ccm 0,1010-*n* baryt; efter 3 timmars förvaring vid rumstemperatur i väl korkad kolf återtitrerades med 1,74 ccm 0,1020-*n* salpetersyra.

Till förtvålning förbrukad baryt: ber. 18,51 ccm, funn. 18,38 ccm.

1. Metodik.

Det till framställning af försökslösningarna använda vattnet befriades först genom kokning i kolf af Jenaglas från kolsyra, hvarpå kolfven tillslöts med en kork, försedd med häfvert och natronkalkrör.

Till förvaring af lösningarna använda kolfvar voro af Jenaglas. De rengjordes med kaliumbikromat och svafvelsyra, utblåstes med vattenånga och — efter torkning — med kolsyrefri luft samt tillslötos med goda, väl passande korkar.

Alla pipetter, byretter och mätkolfvar voro själfallet kalibrerade och befriades från fett med kaliumbikromat och svafvelsyra, så ofta sådant visade sig nödigt.

Vid bestämningarna i *ren vattenlösning* uppvägs en viss mängd lakton i en mätkolf, som därpå efter förvärmning i termostaten fylldes till märket med förvärmadt vatten. För att få laktonen upplöst och lösningen homogen så fort som möjligt fylldes kolfven icke fullständigt på en gång utan omskakades då och då under påfyllningen. Sedan lösningen beredts och blifvit fullständigt blandad, hvartill åtgick c:a 5 minuter, förvarades den i termostaten och uttogs med lämpliga tidsmellanrum med en pipett prof, som fingo nedrinna öfver is, hvarigenom reaktionen hämmades, hvarpå titrerades med baryt och fenoltalein. Vid försök i mera utspädd lösning bereddes först så, som omtalats, i en mätkolf en koncentrerad lösning, som omedelbart utportionerades i förvärmda kolfvar med afmätta kvantiteter vatten. Vid försökens afbrytande inkastades sönderkrossad ren is o. s. v. som förut.

I *sur lösning* arbetades på samma sätt med vederbörliga förändringar.

Tiden har räknats från det ögonblick påfyllningen af vatten i mätkolfven började till afkylningen med is. — En felkälla, hvars inflytande det är svårt att få någon uppskattning af, ligger i, att den primära lösningen måste beredas utanför termostaten, hvarigenom temperaturen gifvetvis undergår någon sänkning, som dock möjligen kan kompenseras därigenom att kolfven hålles i handen.

Vid försöken öfver den *alkaliska* sönderdelningen bereddes en lösning af laktonen på sätt som anförts, hvarpå 5 ccm inpipetterades (med en pipett med 4 sekunders utloppstid), i på förhand iordningställda och tempererade lösningar af baryt eller natron. Tiderna valdes så, att alla försök voro igångsatta 15—20 minuter efter det laktonen blifvit löst. Vid försökens afbrytande utspolades lösningarna i bägare med salpetersyra, hvars mängd afpassats så, att öfverskottet blef så litet som möjligt, för att den följande titreringen med alkali icke skulle taga för lång tid. I regel var den slutförd på c:a 1 minut. Metoden att afkyla lösningen genom införande af krossad is visade sig icke medföra någon fördel vid så stora volymer, som här kommo till användning.

I tabellerna betyda:

t tiden i minuter,

a laktonens begynnelsekonc. i mol/liter,

b begynnelsekonc. för baryt resp. natron i gr. ekv./liter,

x reaktionsprodukts konc. i gr. ekv./liter,

(*Tx*) antal ccm 0,1010-*n* baryt motsv. sönderdelad lakton,

$T(a)$ antal ccm 0,1010- n baryt motsv. hela mängden lakton,

$T(a-x)$ antal ccm 0,1010- n baryt motsv. icke sönderdelad lakton,

k hastighetskoefficienten för en reaktion af första ordningen $\left\{ \frac{dx}{dt} = k(a-x) \right\}$

C hastighetskoefficienten för en reaktion af andra ordningen $\left\{ \frac{dx}{dt} = C(a-x)^2 \right\}$.

2. Ren vattenlösning.

TABELL 1.

Ur en 0,6076 n lösning utpipeterades 1,98 ccm.

$a = 0,6076$.

$T(a) = 11,91$.

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
120	1,10	10,81	0,00081
215	1,84	10,07	0,00078
365	2,83	8,98	0,00077
625	4,51	7,40	0,00076
1305	7,51	4,40	0,00076
1865	9,10	2,81	0,00077

TABELL 2.

5,00 ccm 0,2435- n laktonlösning
+ 15,30 ccm vatten

$a = 0,0600$.

$T(a) = 12,05$.

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
120	1,20	10,85	0,00087
235	2,20	9,85	0,00086
359	3,15	8,90	0,00084
660	5,09	6,96	0,00083
1086	7,16	4,89	0,00083
1865	9,52	2,53	0,00084

TABELL 3.

5,00 cm 0,2435- n laktonlösning + 198,0 ccm vatten.

$a = 0,00690$.

$T(a) = 12,05$.

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
121	1,23	10,77	0,00083
240	2,30	9,75	0,00088
365	3,26	8,79	0,00086
665	5,27	6,78	0,00086
1090	7,30	4,75	0,00085
1865	9,57	2,48	0,00085

Som synes visa k -värdena tendens till minskning under reaktionens lopp, och det kan äfven konstateras en viss skillnad i k -värdena för olika koncentrationer. Åtskilliga orsaker härtill äro tänkbara, men då afvikelserna äro ganska små och inga särskilda undersökningar gjorts däröfver, skulle en diskussion af dem blott bli rena gissningar. Emellertid är hufvudreaktion med säkerhet monomolekylär, då storhetsordningen för hastighetskoefficienten är densamma i de olika serierna, trots att koncentrationen varierats så, att den är 100 gånger större i tabell 1 än i tabell 3.

3. Salpetersur lösning.

TABELL 4.

0,7814 g lakton löstes till 15,00 ccm i 0,635-*n* salpetersyra. 1,98 ccm utpipetterades.

$$a = 0,605. [HNO_3] = 0,604. T(a) = 11,86.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
120	1,24	10,62	0,00096
243	2,26	9,60	0,00087
365	3,23	8,63	0,00087
625	4,63	6,93	0,00088
1305	7,86	4,00	0,00083
2085	11,74?	—	—

TABELL 5.

0,5189 g lakton löstes till 25,04 ccm i 0,0612-*n* salpetersyra. Af denna lösning 5,02 ccm + 8,86 ccm 0,1020-*n* salpetersyra + 6,23 ccm vatten.

$$a = 0,0601. [HNO_3] = 0,0599. T(a) = 11,97.$$

t	$T(x)$	$T(x-a)$	k
120	1,18	10,79	0,00086
240	2,24	9,73	0,00086
—	—	—	—
1085	7,12	4,85	0,00083
1860	9,43	2,54	0,00083

TABELL 6.

0,5191 g lakton löstes till 25,04 ccm i 0,00612-*n* salpetersyra. Af denna lösning 5,02 ccm + 11,57 ccm 0,1020-*n* salpetersyra + 185,0 ccm vatten.

$$a = 0,00600. [HNO_3] = 0,00600. T(a) = 11,97.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
120	1,24	10,73	0,00091
240	2,28	9,69	0,00088
—	—	—	—
1080	7,14	4,83	0,00084
1860	9,51	2,46	0,00085

Koncentrationerna och tiderna äro valda så att hvarje försök svarar mot ett dylikt i tabellerna 1—3. Om man jämför tabell 5 med tabell 2 och tabell 6 med tabell 3 framgår, att k -värdena äro nästan identiska och att alltså salpetersyra vid ifrågavarande koncentrationer icke har något inflytande på hydrolyshastigheten. Vid jämförelse af tabell 4 med tabell 1 däremot kan man iakttaga en ringa ökning af reaktionshastigheten för tillsats af salpetersyra.

4. Alkalisk lösning.

Försök med baryt.

TABELL 7.

5,00 ccm 0,1407-*n* laktonlösning + 6,96 ccm 0,1010-*n* baryt + 163,9 ccm vatten.

$$a = b = 0,00400.$$

t	x	$a-x$	C
2	0,00118	0,00282	52
4	0,00180	0,00220	51
9	0,00258	0,00142	50
20	0,00320	0,00080	50
			$C = 51$

TABELL 8.

5,00 ccm 0,1021-*n* laktonlösning + 5,06 ccm 0,1010-*n* baryt + 245,2 ccm vatten.

$$a = b = 0,00200.$$

t	x	$a-x$	C
4	0,000585	0,001415	52
9	0,00094	0,00106	49
18	0,00128	0,00072	49
35	0,001555	0,000445	50
			$C = 50$

Försök med natron.

TABELL 9.

5,00 ccm 0,1428-*n* laktonlösning + 7,08
ccm 0,1009-*n* natron + 166,4 ccm vatten.

$$a = b = 0,00400.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>C</i>
2	0,00114	0,00286	50
4	0,00175	0,00225	49
9	0,00255	0,00145	49
18	0,00309	0,00091	47
			<i>C</i> = 49

TABELL 10.

5,00 ccm 0,1028-*n* laktonlösning + 5,09
ccm 0,1009-*n* natron + 246,8 ccm vatten.

$$a = b = 0,00200.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>C</i>
4	0,000595	0,001405	53
9	0,00094	0,00106	49
18	0,00127	0,00073	48
35	0,001535	0,000465	47
			<i>C</i> = 49

Reaktionen är bimolekylär och reaktionshastigheten densamma för baryt som för natron¹.

4. Inverkan af ammoniak.

Som bekant adderar sig ammoniak till laktoner² under bildning af oxisyre-amider, som i vissa fall öfvergå i laktamer. Det finns ingen egentlig anledning att vänta något annat vid β -butyrolakton, men då i samband med studiet af den WALDENSKA omlagringen β -klorsmörtsyra öfverförts i β -amidosmörtsyra³, och det dock vore tänkbart, att β -butyrolakton därvid bildat mellanstadium, har jag ansett det önskvärdt att utröna laktonens förhållande till ammoniak. Därvid befans att reaktionen mellan dessa båda substanser uteslutande försiggår enligt formeln



Medan jag ännu höll på med undersökningen däröfver, utkom ett arbete af H. SCHEIBLER och J. MAGASANIK⁴, som däri bl. a. omnämna, att ammoniak vid inverkan på β -klorsmörtsyra ger β -oxismörsyreamid, och förklara detta så, att β -butyrolakton uppträder som mellanprodukt. Metylamin ger däremot med samma syra en blandning af β -metylamido-smörtsyra och β -oxismörsyre-metylamid, och förff. mena, att metylamin och ammoniak skulle uppspjälka β -butyrolakton på olika sätt, hvilket dock ej förefaller vidare troligt. Sannolikare är väl, att den erhållna amidosyran uppstått genom direkt omsättning mellan metylamin och klorsmörsyra's salt. Det bör dock icke lämnas onämndt, att A. BASLER⁵ uppger, att vid inverkan af anilin på *p*-nitrofenylpropiolakton bildas jämte den som hufvudprodukt uppträdande aniliden *p*-nitrofenyl- β -anilidopropionsyra i ringa mängd.

¹ Natronluten var framställd enligt KÜSTERS metod, F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd II sid. 474 (1913).

² H. MEYER, Monografi, Monatshefte f. Chemie **20**, 717 (1899). Ytterligare litteraturuppgifter öfver ammoniaks inverkan på speciellt β -laktoner erhållas lätt ur den i historiken uppräknade litteraturen.

³ E. FISCHER och H. SCHEIBLER, Ber. d. d. chem. Ges **42**, 1219 (1909); Lieb. Ann. **383**, 337 (1911).

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1812 (1915).

⁵ Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1502 (1884).

2 g β -butyrolakton infördes i små portioner i 5 ccm koncentrerad ammoniak, hvarvid blandningen uppvärmdes sig och därför kylde. Lösningen indunstades först vid lindrig värme, därpå öfver svafvelsyra. Efter några dagars förlopp stelnade massan fullständigt till en kristallinisk kaka, som åter löstes genom lindrig uppvärmning med några droppar vatten, vid afsvulning utkristalliserade långa, platta, färglösa prismer, som afsögos och pressades mellan filtrerpapper, 2 g, smältpunkt efter torkning öfver svafvelsyra $84-87^{\circ}$. Den vid moderlutens intorkning i luften kristalliserande resten företedde alldeles samma utseende, som den först utkristalliserade substansen. Denna löstes under lindrig uppvärmning i 0,8 g vatten, vid afkylning till 10° utkristalliserade 1,05 g, smältpunkt som förut $84-87^{\circ}$.

*Analys*er å öfver svafvelsyra torkadt material: 0,1420 g subst: 0,1141 g H_2O , 0,2432 g CO_2 . — 0,1244 g subst: 14,10 ccm N_2 (16° , 768 mm tryck).

Ber. för $CH_3CH(OH)CH_2CONH_2 = 103,08$.		Funnet.
H	8,80 %	8,99 %
C	46,56 »	46,71 »
N	13,53 »	13,59 »

Ett par försök att addera *klorväte* till β -butyrolakton hafva gjorts men icke ledt till enhetliga produkter.

Vid sammanblandning af β -butyrolakton med koncentrerad saltsyra inträffade efter några ögonblick en häftig reaktion under stark värmeutveckling, så att lösningen måste kylas. Reaktionsprodukten afskilde sig icke vid utspädning med vatten, hvilket β -klorsmörtsyra skulle gjort (jfr LOVÉN och JOHANSSON a. st, sid. 1256); genom extraktion med eter och vakuumdestillation erhöles en obetydlig mängd af en färglös vätska, hvars kokpunkt icke var konstant men låg omkring β -klorsmörtsyrens. Att döma af dess sammansättning och egenskaper exempelvis förhållande till alkali, bestod den af β -klorsmörtsyra med inblandade esterartade ämnen t. ex. $HOCO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot OCO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ o. dyl. Större delen af reaktionsprodukten var icke extraherbar med eter utan stannade i vattenlösningen och kvarblef vid dennas indunstning som en sirupös vätska.

Vid lindrig uppvärmning af β -butyrolakton med klorväte i eterlösning erhöles en produkt, som likaledes föreföll bestå af en blandning af β -klorsmörtsyra och andra esterartade ämnen, hvilka vid destillation (i vakuum) bl. a. gifvo upphof till krotonsyra.

Då inga mera anmärkningsvärda resultat syntes vara att vänta, och en fullständig utredning af de uppkommande substansernas art skulle kräft en större materialförbrukning, har arbetet icke fullföljts.

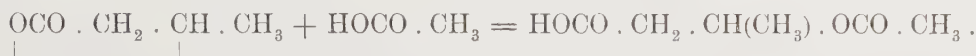
5. Inverkan af isättika.

Som tidigare (sid. 10) är nämndt, uppstår vid framställningen af β -butyrolakton under vissa betingelser en tjockflytande produkt, som sannolikt består af estersyror uppkomna enligt schemat





$\text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ o. s. v. Det är härvid likgiltigt, om syrnas karboxyl- eller hydroxylgrupper addera sig till laktonen, produkten blir i båda fallen densamma. På grund af karboxylgruppens större allmänna reaktionsförmåga låg det närmast till hands att tänka sig denna som den reagerande. För pröfning af antagandet gjordes försök att addera ättiksyra till laktonen, hvarvid sannolikt β -acetyloxismör-syra borde bildas enl. formeln



2,6 g (0,03 mol) β -butyrolakton blandades med 2,0 g (0,033 mol) isättika (ekv. vikt: 60,55, ber. 60,03; den innehöll alltså c:a 1 % vatten). Att följa den väntade reaktionen genom titrering lät sig icke göra, då mängden syra icke komme att ändras, och det var därför nödvändigt att söka studera någon annan starkt föränderlig egen-skap hos blandningen. Man kunde vänta, att förtvåningshastigheten i alkalisk lösning skulle kunna användas härför, då laktonen och den väntade estersyran sannolikt sönderdelas med en väsentligt olika hastighet¹.

Sedan blandningen förvarats tre dygn vid rumstemperatur, uttogs ett prof på 0,3703 g, som till neutralisation förbrukade 26,62 ccm 0,1010-*n* baryt. Af denna lösning (0,089-*n* i afseende på från början befintlig β butyrolakton) inpipetterades 5,00 ccm i förvärmade blandningar af 4,40 ccm 0,1010-*n* baryt och 100 ccm vatten. Profven behandlades på samma sätt som vid de redan beskrifna kinetiska försöken. Temp. 25,0°. I tabell 11 hafva *a*, *b* och *t* samma betydelse som förut (s. 14), *A* betyder till förtvålning förbrukad baryt i ccm och i procent af den till fullständig förtvålning beräknade barytmängden, *B* motsvarande kvantiteter ur tabell 7.

TABELL 11.

a = 0,0041.*b* = 0,0040.

<i>t</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
2	1,51 ccm = 34 %	30 %
9	2,85 » = 65 »	65 »
20	3,40 » = 78 »	80 »

Öfverensstämmelsen mellan *A*- och *B*-kolumnerna gjorde det sannolikt att ingen reaktion ägt rum mellan laktonen och isättikan. Den återstående delen af den ursprungliga blandningen upphettades därför under 9 timmar till 80—90° i en kolf, som tillslutits med en kork försedd med ett till en lång kapillär utdraget glaströr. Efter afsvälning gjordes en förnyad bestämning af förtvåningshastigheten, 0,3700 g förbrukade till neutralisation 27,83 ccm 0,1010-*n* baryt, hvilket visar någon ökning i syremängden, som blott kan ha uppkommit genom inverkan på laktonen af det i isättikan befintliga vattnet. De kinetiska profven utfördes med samma mängder och på samma sätt som i förra serien (tab. 11). Resultaten anges i tabell 12, där beteckningarna hafva samma betydelse som i tabell 11.

¹ L. SMITH (Lunds Universitets Årsskrift N. F. Afd. 2. Bd 11. Nr 2. (1914), har gifvit ett lärorikt exempel på den fördel kinetiska studier medföra för bestämmande af substansers enhetlighet eller en blandnings beståndsdelar. Metoden är för öfrigt rekommenderad redan af VAN'T HOFF. (VANT HOFF-COHEN, Studien zur chem. Dynamik 1896, s. 118), men synes ha vunnit allt för liten efterföljd.

TABELL 12.

 $a = 0,0039.$ $b = 0,0040.$

t	A	B
2	1,40 ccm = 32 %	30 %
9	2,46 » = 56 »	65 »
20	3,08 » = 69 »	80 »

Reaktionshastigheten är fortfarande af samma storhetsordning som för laktonen. Det var därför sannolikt att någon nämnvärd reaktion icke ägt rum mellan isättika och lakton, hvilket också bevisas af, att laktonen kunde återvinnas ur återstoden af blandningen med nära nog kvantitativt utbyte. Detta skedde genom neutralisation af blandningen med soda, extraktion med kloroform och vidarebehandling på sätt, som är beskrifvet vid laktonens framställning. Utbyte 1,25 g, $Kp_{35} = 76,5--77,5^0$. 0,1732 subst. förbrukade till förtvålning 19,92 ccm 0,1010- n baryt, ber. 19,93 ccm.

Då det vunna resultatet lät förmoda, att ättiksyra möjligen icke alls invercade på β -butyrolakton gjordes försöket om med vattenfri isättika, som bereddes genom utfrysning af ca hälften af en portion vanlig isättika och afdekantering så fullständigt som möjligt af den flytande fasen, hvilket förfaringssätt upprepades två gånger.

0,3412 g lakton och 0,2640 g vattenfri isättika insmältes i ett glaströr och uppvärmdes till $80--90^0$ under 9—10 timmar. Vid rörets öppnande — efter ett par dagar — rädde något öfvertryck (viktminskning 0,0046 g). 0,6809 g af blandningen (med ett beräknadt innehåll af 0,3261 g lakton och 0,2548 g ättiksyra) neutraliserades med 43,45 ccm 0,1010- n baryt, ber. 42,03 ccm. Af lösningen (0,087- n i afseende på från början befintlig β -butyrolakton) inpipetterades 5,02 ccm i förvärmda blandningar af 4,46 ccm 0,1010 n baryt och 103,25 ccm vatten. Profven behandlades på samma sätt som de föregående.

TABELL 13.

 $a = 0,0039.$ $b = 0,0040.$

t	A	B
2	1,24 ccm = 28 %	30 %
4	1,76 » = 39 »	45 »
9	2,55 » = 57 »	65 »
20	3,22 » = 72 »	80 »

De anförda resultaten visa att blandningen af lakton och isättika icke var *alldeles* oförändrad. I hvilken riktning reaktionen gått kan icke med säkerhet afgöras, möjligen kan en obetydlig del af laktonen hafva omvandlats i den därmed isomera krotonsyan.

Genom de utförda försöken har ådagalagts, att β -butyrolakton och isättika icke inverka på hvarandra vid rumstemperatur och att, om vid förhöjd temperatur någon inverkan äger rum, reaktionen i hvarje fall går synnerligen trögt. Med den utgång pröfningen fått, kan ur detta enstaka exempel inga allmängiltiga slutsatser öfver karboxylgruppens reaktionsförmåga med β -butyrolakton dragas.

6. Addition af kaliumxantogenat.

Vid inverkan af kaliumxantogenat på ett salt af β -klor- eller β -bromsmörsyra uppstår salt af β -xantogenatsmörsyra, som sedan kan öfverföras i β -merkaptosmör-

syra och de båda stereoisomera β -bisulfiddismörsyrorna (LOVÉN och JOHANSSON, a. st.). I samband härmed var det en fråga af både teoretiskt och praktiskt intresse, om β -butyrolakton förmår addera xantogenat och eventuellt uppträder som mellanprodukt vid xantogenatsmörsyrans bildning.

9,6 g (0,06 mol) kaliumxantogenat löstes i 30—40 ccm vatten och sattes till 5,1 g (0,06 mol) β -butyrolakton, som löstes däri under värmeutveckling, — under loppet af en kvarts timme steg temperaturen hos blandningen från 12° till 40° och sjönk sedan åter småningom —. Följande dag försattes lösningen med 30 ccm konc. ammoniak. Efter ett par dygn grumlades lösningen och ympades då med xantogenamid. Sedan hufvudmassan af denna utkristalliserat och aflägsnats, extraherades de sista spåren med eter. Lösningen försattes därpå med ett spår järnklorid och mangansulfat och utsattes för luftens inverkan i flata skålar. Efter ett dygn var lösningen affärgad, de afskilda järn- och manganoxidhydraterna frånfiltrerades och lösningen surgjordes med saltsyra, hvarvid utföll 6,2 g β -bisulfiddismörsyra (blandning af båda formerna, beräknadt utbyte 7,2 g). Genom omkristallisation ur 100 ccm varmt vatten erhöles 5,2 g syra, som behandlades vidare på i det citerade meddelandet angifvet sätt. Därvid erhöles 3,35 g väl kristalliserande baryumsalt af I- β -bisulfiddismörsyra¹ och därur 1,6 g ren syra; smältpunkt 114—116°.

0,1916 g substans förbrukade till neutralisation 15,95 ccm 0,1010-n baryt.

	Ber. för $[\text{HOCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{S}_2]$.	Funnet.
Ekv. vikt	119,1.	119,0.

II- β -bisulfiddismörsyran isolerades icke.

Häriigenom är det bevisadt, att samma produkter erhållas som vid utgång från β -klor- eller β -bromsmörsyra direkt, och att reaktionen mellan β -butyrolakton och kaliumxantogenat förlöper enligt formeln



Som temperaturförloppet visade, försiggår additionen ganska snabbt. Vid de tidigare arbetena med β -bisulfiddismörsyrornas framställning (a. st.) fick kaliumxantogenat i koncentrerad lösning och vid rumstemperatur inverka på natriumsalterna af β -klor- eller β -bromsmörsyra under c:a 24 timmar. Denna tid är med säkerhet för kort, för att laktonbildningen skall hinna försiggå fullständigt, och om reaktionen, som antagligt är, uteslutande eller hufvudsakligen försiggår med lakton som mellanprodukt, ligger däri troligtvis en orsak till det otillfredsställande utbytet — vid klorsmörsyra 20 %, vid bromsmörsyra 55 % af det beräknade —, hvilket i så fall bör kunna höjas genom förlängning af tiden eller genom höjning af temperaturen. Huruvida äfven en direkt omsättning mellan β -halogensmörsyrornas salter

¹ Det torde här kunna förtjäna omnämnas, att denna syra är racemformen; den låter nämligen uppdelas sig i optiskt aktiva komponenter med einkonin (1 mol einkonin och 1 gr. ekv. syra i starkt utspädd, ljum lösning). Undersökningen är ännu icke afslutad, men kommer frandeles att publiceras i annat sammanhang.

och kaliumxantogenat kan äga rum i nämnvärd grad är en fråga, som är utan praktisk betydelse för framställning af optiskt inaktiva substanser och kan därför tillsviðare lämnas öppen ¹.

7. Addition af β -merkaptosmörsyra.

Den lätthet, hvarmed kaliumxantogenat adderades till β -butyrolakton, ingaf förhoppningar om, att äfven andra svafvelderivat skulle kunna uppstå på ett liknande sätt, och att särskildt en praktiskt användbar metod för framställning af de svårtillgängliga β -sulfidismörsyrorna ² — och β -sulfondismörsyrorna — skulle kunna grundas på addition af β -merkaptosmörsyra till β -butyrolakton.

Framställning af β -merkaptosmörsyra.

5,8 g β -bisulfidismörsyra (blandning af båda formerna) uppslammades i 20 ccm vatten och neutraliserades till en mindre del med soda (1 g). Därpå tillfördes natriumamalgam i små portioner (1,7 g natrium i 70 g kvicksilfver). Efter några timmar surgjordes lösningen med svafvelsyra, den friggjorda merkaptosmörsyran upptogs med eter, som torkades med smält klorkalcium, hvarpå etern afdestillerades och återstoden destillerades i vakuum. $Kp_{10} = 110-111^\circ$, utbyte: ber. 5,9 g, funn. 4,3 g = 73 %. β -merkaptosmörsyra är en i vatten svårlöslig, färglös vätska med obehaglig lukt.

Analys: 0,1498 g subst.: 0,0889 g H_2O , 0,2203 g CO_2 . — 0,1280 g subst.: 0,2476 g $BaSO_4$ (enl. KLASON). — 0,1427 g subst.: 11,89 ccm 0,1010-*n* baryt.

	Ber. för $HOCO \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CH_3 = 120,13$.	Funnet.
H	6,71 %	6,64 %
C	39,96 »	40,11 »
S	26,70 »	26,57 »
Ekv. vikt	120,1	118,8

β -Merkaptosmörsyra och β -butyrolakton.

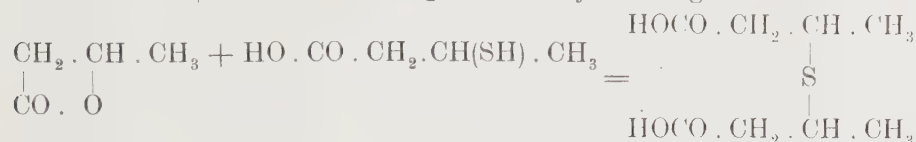
Försök I. En blandning af 0,080 g lakton och 0,129 g syra uppvärmdes under $2\frac{3}{4}$ timmar till $50-55^\circ$. Efter afkylning titrerades blandningen, hvarvid till neutralisation åtgick 10,87 ccm 0,1010-*n* baryt; för neutralisation af merkaptosyra beräknas 10,6 ccm.

¹ Jämför B. HOLMBERGS sid. 8 citerade arbeten.

² LOVÉN och JOHANSSON a. st., jmf. H. SCHEIBLER, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1443 (1915). I samband härmed kan nämnas, att den ur I- β -sulfidismörsyran genom oxidation erhållna I- β -sulfondismörsyran med α -fenetylamin glatt låta uppdelas i optiskt aktiva komponenter, hvarigenom båda dessa syrors konfiguration kan anses bestämd. Den närmare redogörelsen härför kommer att publiceras i annat sammanhang.

Försök II. 0,10 g lakton och 0,14 g syra uppvärmdes i slutet kärl på kokande vattenbad under 2 $\frac{1}{2}$ timmar. Efter afkylning förbrukades till neutralisation 13,8 ccm 0,1010-*n* baryt; beräknadt för merkaptosmörsyra 11,5 ccm.

På grund af ökningen i aciditeten kunde antagas att i försök I 3 % och i försök II c:a 20 % af laktonen reagerat med syran enligt formeln



Försök III. 3,0 g (0,025 mol) β -merkaptosmörsyra och 2,4 g (0,028 mol) β -butyrolakton blandades i ett starkvägigt profrör, som väl tillslöts med en kork försedd med luftkylare, som blott genom ett klorkalciumrör kommunicerade med den yttre luften. Blandningen upphettades i kokande vattenbad. Några timmar efter upphettningens början iaktogs en långsam gasutveckling. Upphettningen afbröts efter 9 timmar och fortsattes följande dag, men då var ingen gasutveckling längre märkbar. Efter sammanlagt 33 timmars upphettning neutraliserades blandningen med 7,9 g barythydrat i 5 ccm vatten och upphettades 40 minuter på vattenbad. Det afskilda barymsaltet afsögs, tvättades och behandlades vidare enligt 1 nedan, moderluten med tvättvattnet behandlades enligt 2.

1. Det nyssnämnda svårslösliga barymsaltet löstes i utspädd saltsyra, lösningen extraherades tre gånger med sin lika volym eter. Efter eterns afdestillation återstod en tjockflytande rest, som ympades med I- β -sulfidismörsyra, hvarefter större delen af massan kristalliserade under loppet af ett par dagar. Genom lindrig pressning mellan filterpapper aflägsnades därpå den tjockflytande moderluten. Utbyte 2,1 g = 39 % af den använda β -merkaptosmörsyra. Syran omkristalliserades ur vatten och visade därpå smältpunkten 80—84°; då den rena I- β -sulfidismörsyra har smältpunkten 84—85° var denna alltså icke fullkomligt ren. Den utfälldes därför åter som barymsalt och frigjordes igen på samma sätt som förut; smältpunkten undergick dock icke därigenom någon förändring. Genom reningsprocesserna hade större delen af syran gått förlorad, på återstoden gjordes en ekvivalentviktsbestämning.

0,1928 g syra förbrukade 18,47 ccm 0,1010-*n* baryt.

	Ber. för $[\text{HOCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_2 \text{S}$.	Funnet.
Ekv. vikt	103,1	103,3

Den vid den nyssnämnda titreringen erhållna lösningen försattes med kaliumpermanganatlösning, så länge hastig affärgning ägde rum, affärgades därpå med svafvelsyrlighet och surgjordes med svafvelsyra, hvarpå fällningen af barymsulfat och mangansuperoxid frånfilterades och filtratet indunstades till mycket liten volym. Vid afsvälning utkristalliserade en färglös substans, som afpressades mellan filterpapper och efter omkristallisation ur ett par droppar varmt vatten, afpressning mellan filterpapper och torkning öfver svafvelsyra visade smältpunkten 166—169°. Smältpunkten för ren I-(*racem*-) β -sulfondismörsyra är 169,5—171°.

0,0618 g substans förbrukade 5,16 ccm 0,1010-*n* baryt.

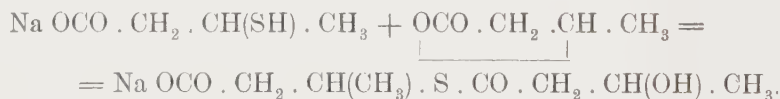
	Ber. för $[\text{HOCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{SO}_2$.	Funnet.
Ekv. vikt	120	119

Det är härigenom fullt säkert bevisadt att den först erhållna syran var I-(*racem*-)β-sulfiddismörsyra.

2. Moderluten från I-β-sulfiddismörsyran's svårslösliga bariumsalt försattes med klorkalcium och kokades en stund, hvarvid en fällning erhöles, som afsögs och tvättades. Den löstes sedan i utspädd saltsyra, lösningen filtrerades och extraherades med eter. Den efter eterns afdestillation kvarvarande, tjockflytande återstoden neutraliserades med koncentrerad sodalösning, hvarpå kalciumsaltet åter utfälldes genom kokning efter tillsats af klorkalcium. Den åter frigjorda och extraherade syran kristalliserade endast mycket ofullständigt, och då mängden blott var helt ringa, lönade det sig icke att söka skilja den från den sega moderluten. Den förhöll sig emellertid i alla yttre hänseenden fullkomligt som II-(*meso*-)β-sulfiddismörsyra.

Det anförda förfaringssättet leder alltså visserligen till de önskade substanserna men synes icke bjuda någon nämnvärd fördel framför det, som tidigare utarbetats.

Ett par försök gjordes att addera β-merkaptoismörsyradt natron till β-butyrolakton men fullföljdes icke i detalj, då härvid tycktes uppstå en blandning af flera produkter, och hufvudreaktionen icke gick i den önskade riktningen utan sannolikt enligt formeln



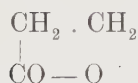
Vid inverkan af en koncentrerad lösning af β-merkaptoismörsyradt natron på β-butyrolakton inträffade en lindrig värmeutveckling, och vid lösningens indunstning i luften erhöles en tjockflytande återstod, som småningom delvis kristalliserade. Moderluten afsögs från kristallmassan genom flera dagars lindrig pressning mellan filterpapper. Den afpressade kristallmassan löstes i litet vatten, lösningen visade neutral reaktion; vid afdunstning utkristalliserade substansen i gytringar af färglösa, oregelbundna, tillspetsade kristaller, hvarifrån den tjockflytande moderluten aflägsnades som förut. På den öfver svafvelsyra till konstant vikt torkade substansen utfördes natrium- och svafvelbestämningar.

0,1895 g subst.: 0,1975 g BaSO₄ (enl. KLASON). — 0,1875 g sbst.: 0,0613 g Na₂SO₄.

	Ber. för C ₈ H ₁₃ O ₄ SNa = 228,17.	Funnet.
S	14,05 0/0	14,32 0/0
Na	10,08 »	10,59 »

Analysresultaten visa icke så synnerligen god öfverensstämmelse med den antagna formeln, hvilket säkerligen beror på att substansen icke var fullkomligt ren. Materialet räckte icke till en förnyad omkristallisation. Det öfver svafvelsyra torkade saltet var hygroskopiskt och hade därför sannolikt förlorat kristallvatten.

IV. Propiolakton.



Dels i samband med den bekanta ingående och långvariga diskussionen om mjölksyrornas konstitution och dels äfven af andra skäl har sönderdelningen af β -jodpropionsyran och dess salter i vattenlösning varit föremål för omfattande undersökningar¹. Det kan nu betraktas som fastställt, att härvid hufvudsakligen hydrakrylsyra (β -oxipropionsyra) uppträder som slutprodukt. I hvad mån andra substanser också bildas — akrylsyra, »dihydrakrylsyra», »paradipimalsyra» (WISLICENUS) —, är däremot ännu delvis oafgjordt, och särskildt är frågan om reaktionsförloppen fortfarande ganska litet utredd. Det föreföll nu synnerligen antagligt, att propiolakton kunde uppträda som mellanprodukt vid ifrågavarande omvandlingar, och det var därför af ett visst intresse att söka isolera densamma.

Större delen af den för undersökningen använda β -jodpropionsyran ställdes till mitt förfogande af professor LOVÉN och var dels framställd af honom själf, dels för kemiska institutionens räkning inköpt från KAHLBAUM. En mindre kvantitet har jag själf framställt. Alla preparaten omkristalliserades ur varmt vatten och blefvo därigenom praktiskt fullständigt befriade från föroreningar, (kontrollerades genom smältpunkts- och ekvivalentviktsbestämningar).

1. Orienterande försök.

A. β -Jodpropionsyradt natron.

Försök I, tabell 14. 0,7021 g β -jodpropionsyra neutraliserades med 34,82 ccm 0,1009-*n* natron, lösningen placerades i termostad af 25°. Med lämpliga tidsmellrum uttogs 5,00 ccm af lösningen och titrerades med natronlut och fenolftalein och — efter affärgning med kolsyra — med silfvernitratt och kaliumkromat. $T_{\text{Alk}} =$ ccm förbrukadt 0,1009-*n* natron, $T_{\text{Ag}} =$ ccm förbrukad 0,1005-*n* silfvernitratlösning.

¹ F. BEILSTEIN, Lieb. Ann. **120**, 226 (1861) och ibid. **122**, 366 (1862); W. MOLDENHAUER, ibid. **131**, 323 (1864); N. SOCOLOFF, ibid. **150**, 167 (1869); W. HEINTZ, ibid. **157**, 291 (1871); J. WISLICENUS, ibid. **166**, 3 (1872); R. FITTIG och G. C. THOMSON, ibid. **200**, 81 (1880); H. BECKURTS och R. OTTO, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 222 (1885). Ytterligare litteraturuppgifter kunna erhållas i dessa arbeten särskildt hos WISLICENUS. I fråga om β -brom- eller β -klorpropionsyra se BECKURTS och OTTO (a. st.) och W. LOSSEN och E. KOWSKI, Lieb. Ann. **342**, 127 (1905).

Försök II, tabell 15. 0,7020 g β -jodpropionsyra neutraliserades med 34,80 ccm 0,1009-*n* natron. Lösningen utspäddes med 139,4 ccm 25-gradigt vatten och behandlades vidare som i försök I. Till titrering uttogs 25,0 ccm.

TABELL 14.

 $a = 0,101.$

<i>Tid</i>	T_{Alk}	T_{Ag}	k^1 (t i tim.)
35 tim.	0,65	0,78	0,0048
72 »	1,05	1,35	0,0044
148 »	1,60	2,17	0,0039
266 »	2,10	2,89	0,0032
∞	5,00 (ber.)	5,02 (ber.)	

TABELL 15.

 $a = 0,0202.$

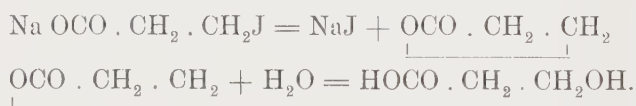
<i>Tid</i>	T_{Alk}	T_{Ag}	k^1 (t i tim.)
34,5 tim.	0,92	1,22	0,0082
72 »	1,62	1,95	0,0069
147 »	2,41	2,90	0,0059
266 »	3,11	3,52	0,0046
408 »	3,60	4,00	0,0039
∞	5,00 (ber.)	5,02 (ber.)	

Värdena för T_{Ag} äro något för stora, på grund af att β -jodpropionsyrans silfversalt nästan ögonblickligen afskiljer jodsilfver, så att omslaget icke blir bestående. För att få en föreställning om de därigenom uppkomna felens storlek gjordes följande försök.

0,0326 g β -jodpropionsyra neutraliserades med 1,61 ccm 0,1009-*n* natron, till lösningen sattes 0,0413 g jodkalium, hvarpå titrerades med silfvernitratt. 2,74 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning förbrukades, ber. 2,48 ccm.

0,0261 β -jodpropionsyra neutraliserades med 1,35 ccm 0,1009-*n* natron, lösningen utspäddes med 20 ccm vatten, försattes med 0,0453 g jodkalium och titrerades. 3,02 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning förbrukades, ber. 2,73 ccm.

Titreringsfelen i dessa försök äro mindre än differenserna mellan T_{Ag} och T_{Alk} i tabellerna 14 och 15. Dessa differenser kunna därför icke i sin helhet bero på försöksfel utan ge ett visst stöd åt antagandet, att reaktionsförloppet skulle kunna återges på följande sätt:



Den första reaktionen försiggår ganska långsamt, den andra snabbt, den förra blir därför bestämmande för reaktionshastigheten. Som synes i tabellerna erhålles ingen konstant hastighetskoefficient, möjligen beroende på att den primära reaktionen är omvändbar.

Sedan reaktionshastigheten blifvit bestämd gjordes ett par försök att framställa propiolakton på samma sätt som β -butyrolakton genom turbinering af en lösning af β -jodpropionsyradt natron med kloroform vid 50°. Om kloroformen icke torkades så särdeles noga före afdestillationen, erhöles en tjockflytande rest, som sönderdelades vid försök att vakuumdestillera den, om återigen kloroformextraktet torkades omsorgsfullt erhöles ingen rest alls. Eventuellt i kloroformen närvarande propiolakton var alltså icke beständig under de förhandenvarande betingelserna

¹ Beräknadt ur T_{Ag} -värdena.

och en iakttagelse gjordes, som tyder på sönderdelning. Om nämligen under afdestillationen af kloroformen destillationsapparaten evakuerades och därpå tillstängdes allt under det destillationen fortsattes, befans det, att efter en stund rådde öfvertryck i apparaten, hvilket måste tillskrifvas gasutveckling. Det föreföll dock icke vara fråga om några betydliga gasmängder. På grund af dessa rön uppgafs försöken att på denna väg framställa propiolakton.

Emellertid hade under de argentometrisk titreringarna gjorts en iakttagelse att β -jodpropionsyrans silfversalt, som ofvan framhållits, hastigt sönderdelades under afskiljande af jodsilfver ¹ utan att dock detta syntes hafva någon nämnvärd ökning af lösningens aciditet till följd, och en närmare undersökning af detta fenomen syntes påkallad.

B. β -Jodpropionsyradt natron och silfverniträt.

Försök III. 0,2194 g β -jodpropionsyra neutraliserades med 10,85 ccm 0,1009-*n* natron och försattes med 10,9 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning; jodpropionsyrad silfveroxid utföll genast som en hvit amorf fällning. Efter 15 minuters oafbruten omrörning hade fällningen omvandlats i jodsilfver, (blandningen rödfärgades icke vidare af kaliumkromatlösning,) som afsögs och tvättades med några ccm vatten; efter filtrering titrerades lösningen med 0,1009-*n* natronlut, till neutralisation åtgick 1,40 ccm, — 25 minuter hade förflutit sedan silfvernitratlösningen sattes till lösningen af natriumjodpropionatet —. Den neutraliserade lösningen förvarades vid rumstemperatur (17—19°) och titrerades då och då med 0,1009-*n* natronlut. Till slut upphettades den 8 timmar på vattenbad med öfverskott af natronlut och återtitrerades därpå med salpetersyra. Resultaten angifvas i tabell 16. Tiden är räknad från det ögonblick då lösningen neutraliserades efter jodsilfrets affiltrering. Under ∞ anges förbrukningen af natronlut under upphettningen.

TABELL 16.

Tid i timmar.....	0	$\frac{2}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{5}{6}$	$9\frac{1}{3}$	19	23	$27\frac{1}{3}$	$32\frac{1}{2}$	$43\frac{1}{2}$	∞
Ccm natron.....	1,40	0,46	0,43	0,96	0,82	1,12	1,53	0,41	0,27	0,23	0,25	2,13
Sma ccm natron...	1,40	1,86	2,29	3,25	4,07	5,19	6,72	7,13	7,40	7,63	7,88	10,01

Tabellen visar att i lösningen fanns en — eller flera — substans(-er) med esterkaraktär.

Försök IV. 10 g (0,05 mol) β -jodpropionsyra neutraliserades med 7,16 g soda i 20 ccm vatten. Under turbinering med 60 ccm eter försattes lösningen i små portioner under loppet af 15—20 minuter med 8,5 g silfverniträt i 8 ccm vatten. Blandningen turbinerades under ytterligare 10 minuter, därpå afskildes etern och torkades med smält klorkalcium. Efter eterns afdestillation — ur vattenbad — återstod blott en mycket obetydlig rest. Genom evakuering af destillationsapparaten och genom att en längre stund hålla vattenbadet vid 95—100° pressades småningom öfver i förlaget några droppar af en färglös vätska med nästan neutral reaktion,

¹ Den lätta sönderdelbarheten hos β -jodpropionsyrans silfversalt är påpekad redan af BENNSTEIN och har sedan studerats i de flesta sid. 25 uppräknade arbeten. Vid alla dessa undersökningar hafva dock utom jodsilfver blott sura produkter iakttagits,

som hastigt sönderdelades af alkali och därvid förbrukade en kvantitet natron, som tämligen nära öfverensstämde med den enligt formeln



beräknade. Sålunda förefanns en rätt stor sannolikhet för att den erhållna substansen var något förorenad propiolakton, men då utbytet var synnerligen otillfredsställande, gjordes försök att finna möjligheter till ett förbättrande af detta.

Försök V. Utfördes med samma mängder och på samma sätt som försök III med den skillnaden blott, att sedan jodsilfret afskilts och lösningen neutraliserats, extraherades den två gånger med något mindre än sin lika volym eter. Resultaten i tabell 17.

TABELL 17.

Tid i timmar	0	$\frac{2}{8}$	$1\frac{1}{8}$	$3\frac{1}{8}$	$5\frac{3}{4}$	$9\frac{1}{6}$	$19\frac{1}{6}$	$24\frac{1}{6}$	28	33	44	∞
Ccm natron.....	1,43	0,35	0,23	0,44	0,54	0,63	0,93	0,29	0,18	0,14	0,16	1,61
S:ma ccm natron....	1,43	1,78	2,01	2,45	2,99	3,62	4,55	4,84	5,02	5,16	5,32	6,93

En jämförelse mellan tabellerna 16 och 17 visar, att en del af den »esterartade» substansen aflägsnats genom extraktionen, att döma efter slutsiffrorna 10,01 och 6,93 resp. c:a 30 %. I tanke, att delningsförhållandet mellan vatten och eter kunde vara ogynnsamt, och att en upprepad extraktion skulle kunna ge bättre resultat än försök IV, utfördes

Försök VI. 10 g (0,05 mol) β -jodpropionsyra neutraliserades med 7,16 g soda löst i 12—15 ccm vatten. 8,5 g silfverniträt löstes i 8 ccm vatten och sattes i små portioner till natriumjodpropionatlösningen. Blandningen uppvärmdes sig märkbart och måste kylas, omrördes tills den icke längre gaf stark reaktion med kaliumkromatlösning (20 min.), neutraliserades då med — 0,8 g — soda och filtrerades genom sugfiltrum. Filtratet extraherades tolf gånger med ungefär sin halfva volym eter, hvarvid då och då vid behof tillsattes en liten sodakristall för att hålla lösningen neutral. Eterextrakten behandlades på samma sätt som i försök IV, och förloppet blev detsamma, som utbyte erhöles blott 0,30 g (= 8 %).

De utförda försöken ge ingen uttömmande kännedom om alla faktorerers inflytande på ett eventuellt utbyte af propiolakton utan kunde behöfva kompletteras, men då endast en begränsad mängd β -jodpropionsyra återstod, ansåg jag det säkrast, att med ledning af de erfarenheter, som redan vunnits, på en gång använda hela denna kvantitet till ett försök att erhålla propiolakton i litet större skala, hellre än att genom ytterligare förförsök riskera dess förbrukning utan någon nämnvärd framgång.

2. Framställning och egenskaper.

20 g (0,1 mol) β -jodpropionsyra neutraliserades med 14,3 g (0,1 gr. ekv.) soda i 50 ccm vatten. I lösningen nedlades några små isbitar, och därpå tillsattes 17,0 g (0,1 gr. ekv.) silfverniträt lösta i 30 ccm vatten. Blandningen omrördes tills den icke längre färgades purpurrod af kaliumkromatlösning (10—15 min.), hvarefter

jodsilfret affiltrerades genom sugfiltrum, filtratet neutraliserades med soda (ca. 1,5 g) och extraherades tre gånger med eter (60 ccm hvarje gång). Före hvarje extraktion tillsattes en eller ett par droppar sodalösning för att hålla lösningen neutral och hindra sura substanser att öfvergå i etern.

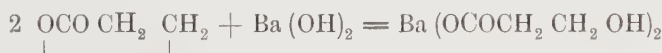
Samma operation upprepades därpå två gånger med samma mängder, hvarvid först extraherades med de två sista eterextrakten från närmast föregående del och därpå med en ny mängd eter på ca. 60 ccm.

Eterextrakten lämnades under ett dygn i beröring med smält klorkalcium, hvarpå etern afdestillerades ur vattenbad (65—70°) och återstoden vakuumdestillerades också ur vattenbad af ca. 70°. En färglös vätska öfverdestillerade, $K_{p_{12}} = 53^\circ$. Då hufvudmassan gått öfver, höjdes vattenbadets temperatur till 80—85°, och släpptes en starkare luftström genom kapillären för att få öfver så mycket som möjligt af den vätska, som häftade vid kolfvens väggar och termometern. Utbyte: ber. 21,6 g, funn. 2,0 g = 9 %. Substansen omdestillerades ur vattenbad af 55—60°, hvarvid destillationen från början till slut försiggick vid konstant temperatur. $K_{p_{11}} = 51—52^\circ$.

Analys: 0,1518 g sbst.: 0,0732 g H_2O , 0,2759 g CO_2 . — 0,1576 g sbst.: 0,0789 g H_2O , 0,2869 g CO_2 .

	Ber. för $OCOCH_2CH_2 = 72,03$	Funnet
H	5,60 %	5,40 5,60 %
C	49,98 »	49,57 49,65 »

0,1370 g substans löstes i 22,16 ccm 0,1010-*n* barytlösning, efter 11 timmar återtitrerades med 3,35 ccm 0,1020-*n* salpetersyra. Enligt reaktionsformeln-



skulle 18,83 ccm lut erfordras, funnet 18,78 ccm.

Propiolakton är en färglös vätska, med aromatisk, något från lukt. Den låter icke förvara sig någon längre tid. Ett litet preparat, som strax efter framställningen insmältes i ett glaströr, höll sig klart några veckor, men därpå började afskiljas en hvit amorf substans, efter fyra månader hade hälften af den färglösa vätskan omvandlats på detta sätt.

Specifik vikt. 1,2833 ccm substans (20°) vägde I 1,4818 g, II 1,4819 g, III 1,4811 g. IV 1,4816 g, medelvärde 1,4816 g. $D_{20} = 1,1545$.

Molekylvikten bestämdes på samma sätt som för β -butyrolakton (sid. 12). De anmärkningar, som där gjorts, gälla äfven här.

Lösningsmedel i gram	Substans i gram	Kokpunkts- höjning	Molekylvikt	
			funnen	ber.
17,94 korr. 17,8	0,137	0,20°	83	72
» 17,6	0,243	0,38°	78	72
17,4	0,349	0,51°	85	72

3. Förhållande till vatten, utspädd salpetersyra och alkali.

A. Reaktionsprodukt.

Det är att vänta, att propiolakton vid inverkan af vatten eller alkali skall öfvergå i hydrakrylsyra enligt förut angifna reaktionsformler (sidd. 26 och 28). Denna syra kan relativt lätt identifieras medelst dess karaktäristiska zink-kalciumdubbel-salt, som först funnits af W. HEINTZ¹ och af honom beskrifves sålunda: »Die Krystalle desselben sind immer sehr klein mag man sie durch Verdunsten der Lösung im Vacuum oder im Wasserbade sich bilden lassen. Sie sind in kochendem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem und bedürfen 11,5 Theile Wasser von 15° C zur Lösung.»

För fastställande af den erhållna substansens konstitutiva sammanhang med hydrakrylsyra användes de lösningar, som begagnats till mätning af sönderdelningshastigheten i rent vatten (tabb. 18 och 19 nedan). Efter titreringen med baryt försattes hvarje lösning med ytterligare så mycket baryt, som beräknades åtgå för att öfverföra ännu oförändrad lakton i hydrakrylsyra. Efter någon tid utfälldes baryten med beräknad mängd svafvelsyra, bariumsulfatet fränfiltrerades, filtratet neutraliserades med krita och indunstades på vattenbad, hvarunder något kalciumsulfat och — karbonat afskilde sig och aflägsnades. Lösningen fick till sist frivilligt indunsta i luften; sedan den antagit sirapskonsistens, tillfördes några droppar koncentrerad klorzinklösning, hvarvid en hvit, kristillinisk fällning genast började afskilja sig. Sedan fällningen fått fullständigt utkristallisera, afsögs den och tvättades med några droppar vatten. 0,36 g af densamma löstes nästan klart i 4,5 g kallt vatten — alltså löslighet: 1 del salt på 12,5 delar vatten, hvilket rätt väl öfverensstämmer med HEINTZ' uppgift. Vid lösningens indunstning afskilde sig saltet igen i färglösa, mikroskopiska, stafformiga prizmer med kvadratisk genomskärning; de afpressades mellan filtrerpapper och lufttorkades.

Analys: 0,2900 g subst.: 0,0596 g ZnS, 0,0355 g CaO.

Ber. för Zn Ca (OCO CH ₂ CH ₂ OH) ₄ = 461,6		Funnet
Zn	14,16 %	13,79 %
Ca	8,68 »	8,75 »

B. Kinetik.

De kinetiska försöken äro utförda på samma sätt som vid β -butyrolakton, och beteckningarna hafva en fullkomligt analog betydelse. Temp. 25,0°.

¹ Lieb. Ann. **157**, 291 (1871). Jfr äfven E. ERLÉNMEYER, ibid. **191**, 272 (1878).

1. Ren vattenlösning.

TABELL 18.

Ur en 303-*n* laktonlösning utpipeterades 1.98 ccm.

$$a = 0,363.$$

$$T(a) = 5,94.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
85	1,55	4,39	0,00336
215	3,12	2,82	0,00316
395	4,42	1,52	0,00345
			$k = 0,00349$

TABELL 19.

Lösningar af 1.98 ccm 0.303-*n* laktonlösning + 100,0 vatten.

$$a = 0,00588.$$

$$T(a) = 5,94.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
90	1,59	4,35	0,00346
220	3,20	2,74	0,00351
400	4,46	1,48	0,00347
			$k = 0,00348$

Reaktionen är, som synes, rent monomolekylär.

2. Salpetersur lösning.

TABELL 20.

0,3271 g lakton löstes till 15,00 ccm. i 0,321-*n* salpetersyra. 1,98 ccm utpipeterades.

$$a = 0,303. \quad [HNO_3] = 0,314. \quad T(a) = 5,94.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
35	0,68	5,26	0,00347
85	1,50	4,44	0,00342
215	3,07	2,87	0,00338
395	4,45	1,49	0,00350
			$k = 0,00344$

TABELL 21.

1,98 ccm af lösningen i tabell 20 utspäddes med 100,0 ccm. vatten.

$$a = 0,00588. \quad [HNO_3] = 0,00610. \quad T(a) = 5,94.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
90	1,63	4,31	0,00356
220	3,18	2,76	0,00348
400	4,50	1,44	0,00354
			$k = 0,00353$

I likhet med förhållandet vid β -butyrolakton medför salpetersyrans närvaro ingen ändring i hydrolyshastigheten.

3. Alkalisk lösning.

Försök med baryt.

TABELL 22.

Lösningar af 5,02 ccm 0,1011-*n* lakton-
lösning + 5,02 ccm 0,1010-*n* baryt + 243,8
ccm vatten.

$$a = b = 0,00200.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>C</i>
1,5	0,00058	0,00144	130
2	0,00063	0,00137	115
4	0,000965	0,001035	116
11	0,00142	0,00058	110
			<i>C</i> = 118

TABELL 23.

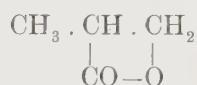
Lösningar af 5,02 ccm 0,0812-*n* lakton-
lösning + 4,03 ccm 0,1010-*n* baryt + 262,6
ccm vatten.

$$a = b = 0,00150.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>C</i>
2	0,000415	0,001085	128
4	0,00063	0,00087	121
8	0,000875	0,000625	117
15	0,001075	0,000425	112
			<i>C</i> = 120

På grund af den stora reaktionshastigheten blifva försöksfelen synnerligen stora, men det kan dock anses afgjort att reaktionen är bimolekylär.

V. Isobutyrolakton.



1. Utgångsmaterial.

Enligt en af R. FITTIG och hans lärjungar utarbetad metod kan man med utgång från citronsyra öfver citrakonsyreanhydrid, citrabrompyrovinsyra och metakrylsyra erhålla β -jodisosmørsyra. Framställningen af metakrylsyra beskrifva FITTIG och A. LANDOLT¹ på följande sätt efter en redogörelse för citrabrompyrovinsyrans omvandlingar: »Diese Zersetzung der Citrabrombrenzweinsäure liefert eine vorzügliche Methode zur Darstellung der Methacrylsäure, welche allen anderen bei weitem vorzuziehen ist und selbst grössere Quantitäten dieser Säure ohne grosse Mühe und in verhältnissmässig kurzer Zeit zu bereiten gestattet. Eine Reinigung der Citrabrombrenzweinsäure ist zu dem Zwecke nicht erforderlich. Man lässt die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in dem 1 $\frac{1}{2}$ fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure in gut verschlossenen Gefässen einige Tage stehen bis man keine Vermehrung der krystallinischen Abscheidung mehr bemerkt, filtrirt durch Glaswolle oder Asbest, saugt ab, löst den Niederschlag in kaltem Wasser, fügt überschüssige Soda hinzu, kocht auf und destillirt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die gebildete Methacrylsäure ab. Wir haben wiederholt von Anfängern in der organischen Chemie zu ihrer Uebung auf diese Weise Methacrylsäure aus Citronensäure darstellen lassen. Der Versuch ist sehr instructiv, weil fast alle einzelnen Prozesse sehr glatt verlaufen und man bei nur einigermaßen vorsichtigem Arbeiten immer sehr gute Ausbeute erhält». Efter vanligheten i äldre afhandlingar äro här inga data angifna, och de första försöken, jag gjorde, att enligt denna beskrifning framställa metakrylsyra visade att något mera detaljerade uppgifter öfver innebörden af orden »einigermaßen vorsichtigem Arbeiten» hade varit önskvärda, ty det utbyte, som erhöles, var synnerligen dåligt. Med kännedom om den i litteraturen ofta påpekade egenskapen hos metakrylsyran att lätt polymerisera sig, låg det närmast till hands att häri se en orsak till det mindre tillfredsställande utbytet och göra några försök att upptäcka de faktorer vid citrabrompyrovinsyrans öfverföring i metakrylsyra — koncentrationsförhållanden, sätt och tid för upphettning och destillation och dylikt —, som därvid kunde hafva betydelse. Resultaten af dessa försök gjorde det sannolikt, att den enda af dessa faktorer, hvaråt uppmärksamhet behöfver ägnas, är, att destillationen efter surgöringen med svafvelsyra bör ske i *utspädd* lösning², och att orsaken till det otillfredsställande utbytet för öfrigt var

¹ Lieb. Ann. 188, 81 (1877).

² Detta förhållande omnämnes äfven af FITTIG och LANDOLT (a. st. sid. 79) men i ett sammanhang som gör, att man icke vid genomläsningen af deras afhandling uppfattar detsamma som af väsentlig betydelse.

att söka i beskaffenheten af råprodukten af citrabrompyrovinsyra, hvaråt först ingen uppmärksamhet ägnats. På grund därpå äro de utförda försöken icke fullt invändningsfria, hvarför en detaljerad redogörelse för dem icke kan vara af någon vikt, endast det sista skall anföras.

20 g citrabrompyrovinsyra — råprodukt, ekv. vikt: 99 i st. f. 105,5, Br: 34,8 % i st. f. 37,9 % — löstes i 100 ccm vatten och neutraliserades med 29 g soda. Lösningen upphettades långsamt (15 min.) till nära kokning. Sedan kolsyreutvecklingen upphört, tillsattes 200 ccm vatten och 20 ccm 5,4-*n* svafvelsyra, hvarpå tre fraktioner på 80 ccm hvardera afdestillerades och efter tillsats af 50 ccm vatten ytterligare en fjärde fraktion på 80 ccm. Bromväte hade icke öfverdestillerat. Ur hvarje fraktion uttogs 1,0 ccm, som titrerades med natronlut. Därvid förbrukades I 3,70, II 2,35, III 1,15 och IV 0,25 ccm 0,101-*n* natronlut. Härur beräknas ett utbyte af 0,060 gr. ekv. metakrylsyra.

Då den metakrylsyra, som erhållits, för tillfället räckte för det afsedda ändamålet, har studiet af dess framställning för närvarande icke fullföljts, särskildt som den i samband därmed stående möjligheten af en β -laktonkarbonsyra som öfvergångsprodukt mellan citrabrompyrovinsyra och metakrylsyra torda förtjäna en egen undersökning.

Den erhållna metakrylsyran renades på af R. FITTIG och A. C. PREHN¹ angifvet sätt och öfverfördes i β -jodisomörsyra enligt R. FITTIG och L. PAUL². I öfverensstämmelse med deras uppgift var råprodukten nästan fullkomligt ren och användes direkt till försöken.

2. Orienterande försök.

β -Jodisomörsyradt natron och silfvernitratt.

Försök I. 0,2312 g β -jodisomörsyra neutraliserades med 10,66 ccm 0,1009-*n* natron. Lösningen försattes med 10,72 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning, jodsilfver utföll strax, och efter två minuters omröring reagerade blandningen icke längre för kaliumkromatlösning. Sedan jodsilfret affiltrerats, neutraliserades lösningen med 0,50 ccm 0,1009-*n* natron — 10 minuter efter tillsatsen af silfvernitratt till lösningen af natriumjodisobutyratet —, förvarades därefter vid rumstemperatur och titrerades emellanåt med natronlut. Till slut uppvärmdes den $\frac{3}{4}$ timme med öfverskott af natron och återtitrerades därpå med salpetersyra. Resultaten angifvas i tabell 24.

TABELL 24.

Tid i timmar	0	$\frac{3}{4}$	11 $\frac{1}{6}$	15, ¹ / ₆	∞
Ccm 0,1009- <i>n</i> natron	0,50	1,03	4,96	0,93	2,56
Säma ccm natron	0,50	1,53	6,49	7,42	9,98

Försök II. 0,2331 g β -jodisomörsyra neutraliserades med 10,81 ccm 0,1009-*n* natron, lösningen försattes med 10,87 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning. Blandningen behandlades vidare på samma sätt som i försök I blott med den skillnaden, att lösningen efter jodsilfrets affiltrering och neutralisation extraherades två gånger med sin halfva volym eter. Resultaten i tab. 25.

TABELL 25.

Tid i timmar	0	$\frac{2}{3}$	11	15 $\frac{1}{6}$	∞
Ccm 0,1009- <i>n</i> natron	0,50	0,72	2,10	0,46	1,25
Säma ccm natron	0,50	1,22	3,32	3,78	5,03

¹ Lieb. Ann. 188, 46 (1877).

² Ibid. s. 58.

Försök III. 0,2312 g β -jodisomörsyra neutraliserades med 10,70 ccm 0,1009-*n* natron. Till lösningen sattes 10,75 ccm 0,1005-*n* silfvernitratlösning. Den vidare behandlingen af blandningen utfördes som i försök II med undantag af, att extraktionen med eter utfördes tre gånger med volymer lika stora som lösningens. Resultaten i tab. 26.

TABELL 26.

Tid i timmar	0	$\frac{2}{3}$	11 $\frac{1}{6}$	16 $\frac{5}{6}$	∞
Ccm 0,1009- <i>n</i> natron	0,43	0,33	0,78	0,28	0,33
S:ma ccm natron	0,43	0,76	1,54	1,82	2,75

I likhet med förhållandet vid β -jodpropionsyran omvandlas silfversaltet af β -jodisomörsyra i jodsilfver och en produkt, som hydrolyseras i vattenlösning och kan åtminstone till större delen extraheras därur med eter.

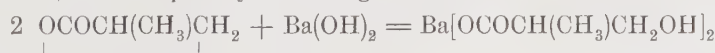
3. Framställning och egenskaper.

14,9 g β -jodismörsyra neutraliserades med 10 g soda löst i 50 ccm vatten, till lösningen sattes litet snö och därpå en lösning af 11,8 g silfvernitratt i 30 ccm vatten. Silfversaltet af β -jodisomörsyran är svårslösligt och visade benägenhet att klumpa samman sig till en degig massa, som omslöts af jodsilfver. Silfvernitratlösningen måste därför tillsättas droppvis och under stark omrörning (10 minuter). En gas med lysgasliknande men skarpare lukt utvecklades. Ur lösningen utfälldes öfverskottet af silfver med några droppar kaliumkromatlösning, jodsilfret afsögs, filtratet gjordes svagt alkaliskt med 0,5 g soda och extraherades först med 60 ccm eter och därpå sex gånger med hvardera 30 ccm eter. Eterextrakten torkades under två dagar med poröst — med kolsyra behandladt — klorkalcium, hvarpå etern afdestillerades ur vattenbad (70°). Under destillationen utföll en mindre mängd af en hvit, amorf substans, som småningom smälte till en färglös, i etern olöslig, hartsartad massa. Återstoden efter eterns afdestillation vakuumdestillerades ur vattenbad af ca 60°, hvarvid en färglös vätska öfvergick i förlaget, $K_{p10} = 49^\circ$. Utbyte: ber. 6,0 g, funn. 3,3 g = 55 %. Substansen omdestillerades på samma sätt; 2,3 g, $K_{p10} = 50^\circ$.

Analys: 0,1565 g sbst.: 0,0939 g H_2O , 0,3217 g CO_2 .

	Ber. för $OCOCH(CH_3)CH_2$ = 86,05	Funnet
H	7,03 %	6,71 %
C	55,78 %	56,06 %

0,1547 g substans löstes i 19,94 ccm 0,1010-*n* baryt, efter 12 timmar återtitrerades med 2,11 ccm 0,1020-*n* salpetersyra. Enligt reaktionsformeln



skulle 17,80 ccm lut erfordras, funnet 17,81.

Isobutyrolakton är en färglös vätska med en rätt skarp, aromatisk lukt, som på samma gång påminner om ättiketer och aceton, löslig i vatten men icke i alla förhållanden.

Specifik vikt. 1,2833 ccm substans (20°) vägde I 1,3507 g, II 1,3508 g, III 1,3511 g, medelvärde 1,3509 g. $D_{20} = 1,053$.

Molekylvikt. Bestämd på samma sätt som för β -butyrolakton sid. 12.

Lösningsmedel i gram	Substans i gram	Kokpunkts- höjning	Molekylvikt	
			funn.	ber.
15,25 korr. 15,1	0,136	0,20°	97	86
14,9	0,246	0,36°	99	86
14,8	0,371	0,55°	98	86

4. Förhållande till vatten, utspädd salpetersyra och alkali.

Kinetik.

De kinetiska försöken äro utförda på samma sätt som motsvarande försök vid β -butyrolakton, och beteckningarna hafva analog betydelse. Temp. 25,0°.

1. Ren vattenlösning.

TABELL 27.

Ur en 0,301-*n* laktonlösning utpipetterades 1,98 ccm.

$$a = 0,301. \quad T(a) = 5,90.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
60	1,22	4,68	0,00386
180	2,90	3,00	0,00376
400	4,59	1,31	0,00376
			$k = 0,00380$

Reaktionen är af första ordningen.

TABELL 28.

Lösningar af 1,98 ccm 0,301-*n* laktonlösning + 98,0 ccm vatten

$$a = 0,00595. \quad T(a) = 5,90.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
65	1,38	4,52	0,00410
185	3,04	2,86	0,00392
360	4,52	1,38	0,00404
			$k = 0,00402$

2. Salpetersur lösning.

TABELL 29.

0,3882 lakton löstes till 15,00 ccm i 0,313-*n* salpetersyra. 1,98 ccm utpipetterades.

$$a = 0,301. \quad [HNO_3] = 0,305. \quad T(a) = 5,90.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
62	1,25	4,65	0,00384
180	2,86	3,04	0,00368
405	4,51	1,39	0,00357
			$k = 0,00370$

TABELL 30.

1,98 ccm af lösningen i tabell 29 utspäddes med 98,0 ccm vatten

$$a = 0,00595. \quad [HNO_3] = 0,00604. \quad T(a) = 5,90.$$

t	$T(x)$	$T(a-x)$	k
68	1,42	4,48	0,00405
185	3,08	2,82	0,00399
365	4,55	1,35	0,00404
			$k = 0,00402$

Icke heller för isobutyrolakton medför salpetersyra någon ökning af hydrolyshastigheten.

3. Alkalisk lösning.

Försök med baryt.

TABELL 31.

Lösningar af 5,02 ccm 0,1023-*n* lak-
tonlösning + 5,08 ccm 0,1010-*n* baryt
+ 246,7 ccm vatten.

$$a = b = 0,00200.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>C</i>
1,5	0,000605	0,001395	145
3	0,000875	0,001125	130
6	0,00124	0,00076	136
12	0,00152	0,00048	132
			<i>C</i> = 136

TABELL 32.

Lösningen af 5,02 ccm 0,0840-*n* lak-
tonlösning + 4,18 ccm 0,1010-*n* baryt
+ 269,1 ccm vatten.

$$a = b = 0,001515.$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>C</i>
2	0,00048	0,001035	153
4	0,00071	0,000805	145
8	0,00095	0,000565	139
15	0,00115	0,000365	139
			<i>C</i> = 144

Om resultaten gäller detsamma, som sagts om motsvarande försök med propiolakton.

Reaktionsprodukt.

I analogi med andra laktoner bör isobutyrolakton vid inverkan af alkali — eller vatten — öfvergå i motsvarande oxisyra, β -oxiisomörsyra. Denna är icke känd, då vid hittills gjorda försök, där den kunde väntas uppstå, blott andra produkter kunnat konstateras. Vid kokning af β -bromisomörsyra med barytvatten erhöles R. FITTIG och FR. ENGELHORN¹ blott metakrylsyra, och enligt W. LOSSEN och O. GERLACH² blir resultatet detsamma, om β -bromisomörsyradt natron vid vanlig temperatur får sönderdelas i — från början — neutral såväl som i alkalisk vattenlösning. Bildningen af metakrylsyra vid inverkan af alkalier i öfverskott på β -bromisomörsyra är i öfverensstämmelse med allmänna regeln, men att äfven natriumsaltet i från början neutral lösning skall ge uteslutande metakrylsyra, är ägnadt att förvåna. Emellertid omnämna LOSSEN och GERLACH icke, på hvad sätt de gjort sina rön, och meddela icke heller några kvantitativa uppgifter. Då man kan antaga, att β -oxiisomörsyran i likhet med sina homologer icke företer några synnerligen karaktäristiska egenskaper, är det tänkbart, att den dock uppkommit i större eller mindre grad, men undgått deras uppmärksamhet. Möjligt är också att den under arbetet med isoleringen sönderdelats i vatten och metakrylsyra.

På grund af det anförda vore det äfven tänkbart, att förtvålningsprodukten af isobutyrolakton skulle utgöras af metakrylsyra, hvilket icke skulle medföra någon ändring i de stökiometrisk relationerna mellan lakton och alkali och icke heller i fråga om de kinetiska förloppen. Emellertid skulle metakrylsyran i så fall gifvit sig tillkänna genom sin karaktäristiska och genomträngande lukt, hvaraf ingenting förmärkts vid försöken. Dess bildning kan därför anses utesluten.

De försök till karaktärisering af hydrolysisprodukten, som företagits, ha på grund af materialbrist icke ledt till slutgiltigt resultat utan endast i någon mån orienterande. Vid neutralisation med baryt och indunstning först i värme och till sist vid rumstemperatur erhöles blott en amorf, glasig massa, som icke vid surgöring utvecklade lukt af metakrylsyra. Vid neutralisation med soda af en del rester erhållna dels genom extraktion af hydrolysisprodukten i de till de kinetiska försöken använda lösningarna

¹ Lieb. Ann. 200, 67 (1880).

² Ibid. 342, 160 (1905).

med eter, dels genom uppvärmning af lakton med vatten, kristalliserade efter indunstning till sirapskonsistens ett salt i form af mikroskopiska, till knippen förenade, nålformiga, färglösa kristaller. Moderluten fränsögs genom lindrig pressning mellan filterpapper under några dagar. Efter torkning i luften till konstant vikt gjordes en afrykning med svafvelsyra, hvarvid ångor af metakrylsyra utvecklades. (Na: funn. 16,80 %, ber. 18,24 % för $\text{NaOCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, 15,96 % för $\text{NaOCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$). Natriumhalten stämmer icke med någon antaglig formel, hvarför saltet måste antagas vara orent. I vakuum öfver svafvelsyra afgafs vatten, som åter upptogs vid förvaring i luften. Vattenmängden var betydligt mindre än den enligt den sista formeln beräknade.

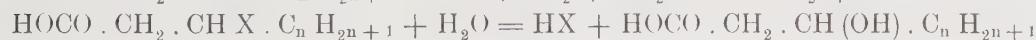
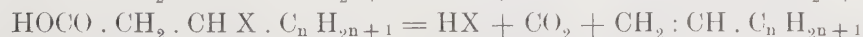
VI. Öfversikter och teoretiska betraktelser.

Att de i det föregående beskrifna som propiolakton, β -butyrolakton och isobutyrolakton betecknade substanserna verkligen äro β -laktoner bevisas af

- 1) att de äro neutrala ämnen, som
- 2) uppstå genom spontan omvandling af β -halogen-substituerade syror i vattenlösning, hvarvid i det fall, då en undersökning varit möjlig nämligen för β -butyrolakton, reaktionen visat sig vara af första ordningen,
- 3) att deras genom analys utrönta sammansättning och deras molekylvikter svara mot de antagna formlerna,
- 4) att de undergå hydrolys vid inverkan af vatten och alkalier och i senare fallet förbruka den kvantitet alkali, som teoretiskt fordras för deras öfverföring i salter af motsvarande oxysyror,
- 5) att vid hydrolys af propiolakton och β -butyrolakton bildas hydrakrylsyra resp. β -oxismörsyra.

Hydrolysisprodukten af isobutyrolakton har icke kunnat säkert bestämmas på grund af materialbrist, och emedan motsvarande oxisyra icke förut är känd och karaktäriserad. Bildningssättet och likheterna i fysikaliskt och andra hänseenden med de båda andra β -laktoner utsluta dock hvarje tvifvel om, att denna substans icke skulle höra till samma klass som dessa.

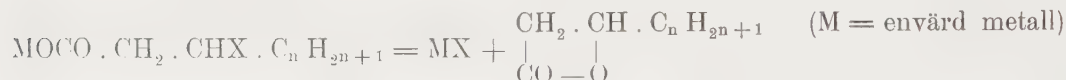
Upptäckten af dessa ämnen torde vara af betydelse såväl i praktiskt som isynnerhet i teoretiskt och systematiskt hänseende. På grund af sin karaktär af halogenalkyler och den därpå beroende stora användbarheten för syntetiska ändamål äfvensom i samband med utredningar af strukturteoretiska spörsmål hafva de monohalogen-substituerade fettsyror redan tidigt varit föremål för uppmärksamhet och studier. Därvid har som bekant bl. a. befunnits, att α -halogenfettsyror utmärka sig för att med vatten eller alkalier ge oxysyror, medan γ -halogenfettsyror under samma förhållanden lätt ge laktoner, som med öfverskott af alkali kunna öfverföras i salter af oxysyror. β -halogenfettsyror åter reagera i tre olika riktningar, som återges med reaktionsformlerna



I sur lösning synes ofta alla tre reaktionsförlöppen försiggå jämte hvarandra, i lösningar af syroras salter hufvudsakligen de båda sista och vid närvaro af öfver-

skjutande alkali det första i öfvervägande grad. Detta är den i läroböcker i organisk kemi vanliga karaktäriseringen af de monohalogensubstituerade fettsyror och förskrifver sig från slutet af 1880-talet, då genom Fittigs och hans lärjungars omfattande och grundliga arbeten undersökningen af dessa ämnen bragts till en viss grad af fulländning.

Numera har det emellertid blifvit tydligt, att det för β -halogenfettsyror omvandlingar angifna formelschemat icke är fullständigt. Fastmera har man att äfven räkna med en reaktion



som troligtvis är nästan lika allmän som motsvarande omvandling hos γ -halogenfettsyror, ehuru isoleringen af reaktionsprodukterna på grund af dessas obeständighet erbjuder större svårigheter. Det faktum, att i alla de fall, där försök gjorts att isolera reaktionsprodukterna, positivt resultat uppnåts, om än utbytet ibland lämnat åtskilligt öfrigt att önska, låter dock förmoda, att ännu många flera β -lakter skola vara möjliga att erhålla. Särskilt torde den för β -butyrolakton utarbetade framställningsmetoden vara användbar i alla de fall, då laktonens sönderdelningshastighet icke är allt för stor i förhållande till dess bildningshastighet. I detta hänseende kan man vänta gynnsamma förhållanden vid åtskilliga af de närmast högre homologerna.

E. HJELT och O. ASCHAN antaga i sin »Lärobok i organisk kemi» (tredje uppl. 1912 sid. 239), att β -halogenfettsyror sönderdelning i halogenväte, kolsyra och omättadt kolväte försiggår öfver en obeständig β -lakton. Detta antagande förefaller berättigadt med kännedom blott om de rön, som gjorts vid de tidigare kända aromatiska β -lakterna, men motsäges i någon mån af den vid β -butyrolakton vunna erfarenheten. Som förut är nämnt uppstod vid framställning af denna äfven en propylénmängd, som motsvarade 15 % af β -bromsmörsyra — vid 32° —, medan den en gång erhållna laktonen icke visade någon tendens att vid vanlig temperatur sönderfalla i kolsyra och propylén och äfven fördrog en flera timmar lång upphettning med isättika till bortåt 100° utan att därvid visa någon benägenhet att undergå denna sönderdelning annat än i försvinnande grad. Propyléne måste därför ha uppstått direkt ur natriumsaltet af β -bromsmörsyra eller ur laktonen in statu nascenti, hvilket ju är tänkbart men knappast innebär någon skillnad i sak.

Däremot synes det otvifvelaktigt att α -oxisymbildningen ur β -halogenfettsyror åtminstone i öfvervägande grad försiggår med en lakton som mellanstadium. Därigenom uppstår fullkomlig analogi med motsvarande process vid γ -derivaten. Det kan äfven förtjäna anmärkas att analogien möjligen också i vissa fall låter utsträcka sig till uppkomsten af α -oxisyror ur α -halogensyror. Det är nämligen visadt af E. HÖST MADSEN¹ beträffande monobrommalonsyra och några därmed besläktade

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 538 (1914).

syror och af B. HOLMBERG¹ ifråga om α -bromsmörsyra, att utbytet af brom mot hydroxyl i alkalisk lösning förlöper oberoende — eller tämligen öberoende — af alkalikoncentrationen, och HOLMBERG anser därför den tidsbestämmande reaktionen bestå i uppkomsten af en α -laktone, som sedan förtvålas af alkalit.

β -Lakterna innehålla en fyrledig ring af tre kolatomer och en syreatom. Enligt rådande föreställningar befinner sig ett dylikt system i ett visst spänningstillstånd och har benägenhet att sönderfalla, så snart tillfälle gifves till bildning af föreningar med mera otvungen atomförkedjning. I följd däraf kan man vänta, att β -lakterna lätt skola ge additionsprodukter och därigenom få en viss preparativ betydelse. Härvid äro emellertid oftast flera olika reaktionsriktningar tänkbara, och ehuru mångfalden af möjliga derivat därigenom blir större, medför detta den olägenheten, att det kan krävas detaljerade undersökningar öfver olika faktorerers inflytande för att bli i stånd att behärska reaktionen och leda den i önskad riktning.

Då det vid kemiska arbeten vanligaste lösningsmedlet är vatten, var det af stor betydelse att få kännedom om hydrolyshastigheten för de erhållna substanserna under olika betingelser. Resultaten af de för detta ändamål utförda mätningarna äro emellertid intressanta äfven ur andra synpunkter. För bättre jämförelses skull sammanföras de i nedanstående öfversiktstabeller.

1. Ren vattenlösning.

Propiolakton.

Tab. nr	Sid.	a	k
18	31	0,303	0,00349
19	»	0,00588	0,00348
			0,0035

Isobutyrolakton.

Tab. nr	Sid.	a	k
27	36	0,301	0,00380
28	»	0,00595	0,00402
			0,0039

 β -Butyrolakton².

Tab. nr	Sid.	a	k
1	15	0,608	0,00080
2	»	0,0600	0,00088
3	»	0,00600	0,00091
			0,0009

¹ Zeitschr. f. physik Chemie **80**, 590 (1912) och **84**, 451 (1913).

² De för β -butyrolakton angifna k -värdena äro approximativa extrapolationsvärden för $t = 0$.

2. Salpetersur lösning.

Propiolakton.

Tab. nr	Sid.	a	$[HNO_3]$	k
20	31	0,303	0,314	0,00844
21	»	0,00588	0,00610	0,00353
				0,0035

Isobutyrolakton.

Tab. nr	Sid.	a	$[HNO_3]$	k
29	36	0,301	0,305	0,00370
30	»	0,00593	0,00604	0,00462
				0,0039

 β -Butyrolakton¹.

Tab. nr	Sid.	a	$[HNO_3]$	k
4	16	0,605	0,604	0,00082
5	»	0,0601	0,0599	0,00087
6	»	0,00600	0,00600	0,00090
				0,0009

3. Alkalisk lösning.

Propiolakton och baryt.

Tab. nr	Sid.	$a = b$	C
22	32	0,00200	118
23	»	0,00150	120
			119

Isobutyrolakton och baryt.

Tab. nr	Sid.	$a = b$	C
31	37	0,00200	136
32	»	0,001515	144
			140

 β -Butyrolakton och baryt.

Tab. nr	Sid.	$a = b$	C
7	16	0,00400	51
8	»	0,00200	50
			50,5

 β -Butyrolakton och natron.

Tab. nr	Sid.	$a = b$	C
9	17	0,00400	49
10	»	0,00200	49
			49

Det är påfallande att β -laktoneernas hydrolys icke försiggår hastigare, än som visat sig vara fallet, och särskildt verkar det öfverraskande att finna, att i alkalisk lösning hastigheten för β -butyrolakton är densamma som den af P. HENRY² för γ -butyrolakton funna — $C = 50$ —. Emellertid råder en större konstitutionell likhet mellan å ena sidan propiolakton och γ -butyrolakton och å andra sidan mellan β -butyrolakton och γ -valerolakton, och då förtvålningshastigheten med alkalier är känd äfven för den senare — $C = 25$, P. HENRY² och B. HOLMBERG³ — är det af in-

¹ Se not 2 föreg. sida.² Zeitschr. f. physik. Chemie **10**. 96 (1892).³ Ibid. **80**. 587 (1912).

intresse att anställa en jämförelse jämväl ur denna synpunkt. Det befinnes då, att en β -laktos sönderdelas med ungefär dubbelt så stor hastighet som motsvarande γ -laktos. Man kan väl dock knappast vänta, att detta förhållande skall vara uttryck för en lagbundenhet med allmän giltighet.

De nyss anförda undersökningarna öfver γ -lakterna äro utförda med flera olika baser, som alla gifvit samma förtvåningshastighet. På grund af materialbrist har jag blott i fråga om β -butyrolaktos varit i tillfälle att anställa försök i detta hänseende, men då denna icke företer någon afvikelse från öfriga neutrala substanser — utom γ -lakter äfven estrar¹ och klorhydriner² undersökta —, föreligger intet skäl att antaga, att de båda öfriga β -lakterna bilda undantag från regeln.

Mot förmodan visar icke propiolaktos utan isobutyrolaktos den största sönderdelningshastigheten såväl i alkalisk som i ren — och sur — lösning. Skillnaden är dock obetydlig för dessa båda, men för β -butyrolaktos är hydrolyshastigheten betydligt mindre. Det inflytande, som alkylgrupper anses utöfva på benägenheten för ringbildning och på dylika systems stabilitet, framträder alltså icke här med entydighet, då i så fall hydrolyshastigheten för isobutyrolaktos borde varit mindre än för propiolaktos.

Såväl esterbildning som esterhydrolys katalyseras ju i allmänhet af vätejoner. Då laktonerna äro att anse som estrar, har man anledning att vänta samma fenomen vid dem. Det var därför ganska öfverraskande att finna, att salpetersyra åtminstone i utspädd lösning för alla tre här undersökta β -lakter icke medförde någon ökning af hydrolyshastigheten. Som synes i öfversiktstabellerna, äro k -värdena för de salpetersura lösningarna identiska med samma värden för mätningarna i ren vattenlösning. Endast vid den högsta använda koncentrationen (0,6 n) kan för β -butyrolaktos iakttagas en bestämd ökning, som dock icke med *absolut* visshet ligger utanför gränserna för försöksfelen. För γ -butyro- och γ -valerolakterernas vidkommande har HENRY (a. st.) konstaterat, att deras bildning ur motsvarande oxysyror beträffande vätejonkatalys är underkastad samma lagar som annan esterifiering. Som ifrågavarande reaktioner leda till jämviktstillstånd, måste också antingen den motsatta reaktionen, hydrolysen, påskyndas i samma grad, eller jämvikten förskjutas genom vätejonernas närvaro. HENRY har antagit det förra alternativet, sannolikt därför att han på grund af analogien med estrarna icke tänkte sig något annat, och emedan hans resultat icke motsäga hans förmodan, men ett säkert svar på frågan, om β - och γ -lakter i ifrågavarande hänseende skulle visa en så märklig olikhet, kan endast vinnas genom en förnyad speciellt för detta ändamål företagen undersökning.

¹ Beträffande litteratur se HJ. JOHANSSON, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 621 (1912).

² L. SMITH, Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2. Bd 11. Nr 2. (1914).

Vid afslutandet af detta arbete är det för mig en angenäm plikt att för professor J. M. LOVÉN få betyga min djupt kända tacksamhet för under hans ledning och undervisning vunna insikter och för de uppslag till vetenskaplig verksamhet, jag af honom erhållit såväl direkt i form af preciserade uppgifter som indirekt i form af talrika upplysningar och råd vid diskussioner om arbetsresultaten.

Likaså är det ett nöje att få erkänna den stora tacksamhetsskuld, hvori jag står till professor B. HOLMBERG för den vetenskapliga utbildning, jag under hans ledning erhållit, och som varit af fundamental betydelse äfven för utvecklingen af detta arbete.

En värdefull ökning i mina såväl praktiska som teoretiska kemiska kunskaper har jag haft tillfälle förvärfva genom en af laborator L. RAMBERG ledd ännu icke offentliggjord undersökning, och härför äfvensom för alla öfriga upplysningar och råd, han med känd beredvillighet lämnat mig, ber jag få uttrycka min stora tacksamhet.

För vänligt bistånd vid öfversättningen af det nedan följande referatet står jag i förbindelse till fil. lic. C. COLLIN och för biträde med korrekturläsningen till fil. lic. E. OHLSSON och amanuens G. THOMEUS.

VII. Referat.

Die Entstehung der vorliegenden Arbeit steht im Zusammenhang mit ein paar früheren vom Verf. gemachten Untersuchungen nämlich über »Einige schwefelhaltige β -Substitutionsderivate der Buttersäure» (Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1254 (1915)) gemeinschaftlich mit Professor Dr. J. M. Lovén und über »Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren» I u. II (Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 621 (1912) und **81**, 573 (1913)) von Professor Dr. B. HOLMBERG angeregt.

Ein besonderer Abschnitt wird einer Historik über früher gekannte β -Lactonen oder Hypothesen über solche gewidmet.

In einer Mitteilung »Über β -Butyrolacton», (Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1262 (1915)) ist ein Bericht gegeben worden über eine kinetische Untersuchung der Zersetzung von β -brombuttersaures Natron in wässriger Lösung und der infolgedessen gemachten Entdeckung des β -Butyrolactons. Dieses wird nunmehr am besten hergestellt durch sechsstündige Turbinierung einer Lösung von β -brombuttersaurem Natron mit Chloroform bei 40°. Die wässrige Lösung wird je nach Bedarf durch Zusatz von ein wenig Soda neutral gehalten, das Chloroform wird ein paarmal erneuert. Es wird dann mit porösem, neutralem Chlorcalcium getrocknet und in einem etwas evakuierten Apparat abdestilliert. Bei Vakuumdestillation des Restes wird β -Butyrolacton erhalten. Ausbeute 70 %. Farblose Flüssigkeit von acetonähnlichem Geruch. $K_{p_{10}} = 54,5 - 55^\circ$. $D_{20} = 1,0555$. In allen Proportionen in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol mischbar, in Petroläther wenig löslich. Löslichkeit in Wasser bei 18°: 15,3 g auf 100 ccm. — Mit Wasser oder Alkalien entsteht β -Oxybuttersäure. — Bei Einwirkung von Ammoniak wird β -Oxybuttersäureamid erhalten, das aus Wasser in platte, farblose Prismen kristallisiert. F. 84—87°. — Eisessig wirkt nicht auf das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur ein, auch nicht in nennenswertem Grade bei 80—90°. — Kaliumxantogenat in Wasserlösung wird schnell unter Bildung von β -Xantogenatbuttersaurem Kali addiert. Die Xantogenatbuttersäure ist nicht isoliert worden, sondern als Rohprodukt zur Darstellung der beiden β -Bisulfidibuttersäuren verwendet. — β -Merkapto-buttersäure ist durch Reduktion von β -Bisulfidibuttersäure mit Natriumamalgam

erhalten worden. Farblose, übelriechende, in Wasser schwerlösliche Flüssigkeit. $Kp_{10} = 110-111^\circ$. Bei längerem Erhitzen mit β -Butyrolacton bis zu 100° addiert sie sich dieser unter hauptsächlichlicher Bildung der stereoisomeren β -Sulfidibuttersäuren.

Propiolacton wird durch Mischung von Lösungen von β -jodpropionsaurem Natron und Silbernitrat hergestellt, wobei man einen Niederschlag von β -jodpropionsaurem Silberoxyd erhält, das nach 15–20 Minuten Umrührung in Jodsilber umgewandelt wird. Nach Abfiltrieren des Jodsilbers wird die Lösung mit Äther extrahiert, der sorgfältig mit neutralem Chlorcalcium getrocknet und auf gewöhnliche Weise weiter behandelt wird. Ausbeute 9 %. Farblose Flüssigkeit von scharfem, aromatischem Geruch. $Kp_{11} = 51-52^\circ$. $D_{20} = 1,1545$. Wird bei Aufbewahrung in eine feste, weisse, amorphe Substanz umgewandelt. — Gibt mit Wasser oder Alkalien Hydrocrysäure.

Auf dieselbe Weise wie Propiolacton erhält man *Isobutyrolacton* aus β -jodisobuttersaurem Natron und Silbernitrat. Ausbeute 55 %. Farblose Flüssigkeit mit an Essigester und Aceton erinnerndem Geruch. $Kp_{10} = 49-50^\circ$. $D_{20} = 1,053$.

Durch die Isolierung der obengenannten Substanzen ergibt sich deutlich, dass die Bildung von β -Lactonen aus den Salzen β -halogensubstituierter Säuren in Wasserlösung wahrscheinlich eben so allgemein ist als die Entstehung der γ -Lactonen unter entsprechenden Umständen, obgleich die β -Lactonen wegen ihrer Unbeständigkeit bis jetzt in den meisten Fällen übersehen, und nur ihre Zersetzungsprodukte wahrgenommen worden sind.

In reiner wässriger Lösung hydrolysieren sich die Lactonen nach dem monomolekularen Zeitgesetz $\left(\frac{dx}{dt} = k(a-x), t \text{ in Minuten}\right)$. Bei Propiolacton $k = 0,0035$, bei β -Butyrolacton $k = 0,0009$, bei Isobutyrolacton $k = 0,0039$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch das Vorhandensein von Wasserstoffionen (Salpetersäure) nicht beeinflusst. In alkalischer Wasserlösung erfolgt die Verseifung nach der bimolekularen Gleichung $\left(\frac{dx}{dt} = C(a-x)^2, t \text{ in Minuten}\right)$. Bei Propiolacton $C = 119$, bei β -Butyrolacton $C = 50$, bei Isobutyrolacton $C = 140$. Die Versuche sind mit Baryt ausgeführt worden, betreffs des β -Butyrolactons auch mit Natron, das dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit als Baryt ergab.

